

Série A, n° 3305

N° d'ordre : 4177

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

HENRI GUENEBAUT

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR L'ACIDE AZOTHYDRIQUE ET
L'HYDRAZINE. CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA MOLÉCULE NH.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 Avril 1959 devant la Commission d'examen.

MM. P. LAFFITTE
R. FREYMANN
G. PANNETIER

Président.

} *Examineurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

—
1959

Série A, n° 3305
N° d'ordre : 4177

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

HENRI GUENEBAUT

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR L'ACIDE AZOTHYDRIQUE ET
L'HYDRAZINE. CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA MOLÉCULE NH.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 Avril 1959 devant la Commission d'examen.

MM. P. LAFFITTE	<i>Président.</i>
R. FREYMANN	} <i>Examineurs.</i>
G. PANNETIER	

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1959



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... J. PERÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	MALAVARD	T	Aviation.
FOCH	T	Mécanique physique et Expérimentale.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	NORMANT	T	Chimie organique.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
PERÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
PLANTEFOL	T	Botanique.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée
PRÉVOST	T	Chimie organique.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	CHADEFAUD	T	Botanique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
WYART	T	Minéralogie.	Mlle LE BRETON ..	T	Physiologie générale.
TEISSIER	T	Zoologie.	SALEM	T	Mathématiques générales.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	LELONG	T	Mathématiques générales.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
MONNIER	T	Physiologie générale.	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
PIVETEAU	T	Géologie.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	PISOT	T	Calcul des Probabilités.
FAVARD	T	Géométrie Supérieure.	E. ROCH	T	Géologie.
COULOMB	T	Physique du Globe.	SCHATZMANN	T	Astrophysique.
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
P. DRACH	T	Zoologie.	LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	RIZET	T	Génétique.
EHRRUSI	T	Génétique.	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	Mme TONNELAT ..	T	Théories physiques.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	SOUCHAY	T	Chimie générale.
LUCAS	T	Recherches physiques.	AIGRAIN	T	Électrotechnique.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	BRUSSET	T	Chimie minérale.
ARNULF	T	Optique appliquée.	M. LÉVY	T	Physique théorique.
M. MORAND	T	Enseignement de Physique.	Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
SOLEILLET	T	Physique.	Mme HUREL-PY ..	T	Biologie vég. (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	PIAUX	T	Chimie (P.C.B.).
DANJON	T	Astronomie.	BRUN	T	Mécan. expér. des fluides.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	LEDERER	T	Chimie des substances organiques naturelles.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	Mme DUBREIL	T	Mathématiques.
PETIT	T	Biologie maritime.	Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
GALLIEN	T	Embryologie.	COTTE	T	Physique (M.P.C.).
EICHHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	J. E. DUBOIS	T	Chimie (S.P.C.N.).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique.	LE ROLLAND	T	Mécanique des fluides.
THELLIER	T	Physique du Globe.	A. MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).
L'HÉRITIER	T	Génétique.	OLMER	T	Énergétique générale.
GRIVET	T	Radioélectricité.	ROUAULT	T	Physique générale.
PONCIN	T	Mécanique générale.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	BARCHIEWITZ	T	Chimie physique.
QUELET	T	Chimie organique.	BROSSEL	T	Physique atomique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	BUSER	T	Biologie animale (P.C.B.).
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	CAMUS	T	Biologie végétale (P.C.B.).
CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	CASTAING	T	Physique générale.
JUNG	T	Pétrographie.	CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	MOYSE	T	Physiologie végétale.
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.	NOIROT	T	Évol. des êtres organisés.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.	PANNETIER	T	Chimie (S.P.C.N.).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.	POSSOMPES	T	Biol. animale (P.C.B.).
DESTOUCHES	T	Théories physiques.	PULLMAN	T	Chimie théorique.
M. PRUVOST	T	Géologie.	TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).	TONNELAT	T	Biologie physico-chim.
HOCART	T	Minéralogie.	VILLE	T	Économétrie.
J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).	WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).	DODÉ	T	Chimie.
MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).	FREYMAN	T	Physique (S.P.C.N.).
CHOQUET	T	Calcul différentiel et intégral.	GUINOCHE	T	Biol. Vég. (Orsay).
FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).	ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
GUINIER	T	Physique des solides.	Mlle JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).
JOST	T	Physiologie comparée.	CHEVALEY	T	Géométrie Algébrique et théorie des groupes.
FORTET	T	Calcul des probabilités.	ARNOULT	T	Physique (Orsay).
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.	CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
CHOUARD	T	Physiologie végétale.	DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
			DENY	T	Mathématiques (Orsay).
			GERMAIN P.	T	Mécan. théorique des fluides.
			G. LUCAS	T	Géologie.

Secrétaire Général..... C. MONIER

A MON MAITRE

Monsieur Guy PANNETIER,
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

Hommage de profonde gratitude.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MA FILLE

Témoignage de vive affection.

Ce travail a été effectué au laboratoire de M. le Professeur PANNETIER de la Faculté des Sciences de Paris et sous sa direction.

Je le prie de trouver ici l'expression de ma très vive reconnaissance pour l'aide et les nombreux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer et pour la bienveillance qu'il m'a toujours témoignée. Qu'il veuille bien croire à mon respectueux et fidèle attachement.

Je suis heureux de pouvoir exprimer mes plus vifs remerciements au Docteur A. G. GAYDON de l'Imperial College de Londres qui, à la demande de M. le Professeur PANNETIER, a bien voulu m'accueillir pour quelques mois dans son laboratoire personnel et m'a très souvent fait bénéficier de sa grande érudition en matière de spectroscopie.

Je remercie vivement M. le Professeur LAFFITTE et M. le Professeur FREYMANN du grand honneur qu'ils me font de bien vouloir s'intéresser aux résultats de mes recherches et d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Ma reconnaissance se tourne à nouveau vers M. le Professeur LAFFITTE qui a bien voulu être mon parrain au C.N.R.S.

Je prie M. le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique de bien vouloir agréer l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'attribution des allocations et des subventions qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Enfin, je tiens à exprimer à tous mes camarades et au personnel du laboratoire ma gratitude pour la sympathie qu'ils m'ont témoignée et pour l'aide qu'ils m'ont apportée grâce à un esprit d'équipe remarquable.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

En raison de leur nature endothermique l'acide azo-hydrique et l'hydrazine possèdent en phase gazeuse une instabilité très marquée; leur décomposition par suite aisément amorcée et certaines de leurs réactions, s'accompagnent très souvent en outre d'un rayonnement jaune caractéristique dont l'étude physicochimique et plus particulièrement spectroscopique est à l'origine des recherches que nous avons effectuées.

Les premières observations spectroscopiques nous ont amenés à étudier, parallèlement à l'acide azo-hydrique normal N_3H , le composé lourd correspondant N_3D ; les effets isotopiques engendrés spectroscopiquement par la présence du deutérium dans les réactions chimiluminescentes réalisées à partir de l'acide azo-hydrique, nous conduiront en effet à d'importantes conclusions.

Notre exposé a été divisé en trois parties :

A. Dans la première nous envisageons les caractéristiques détaillées des différentes techniques expérimentales que nous avons été amenés à réaliser. Pour éviter certaines répétitions, mettre clairement en évidence les raisons qui nous ont conduits successivement à chacun de ces processus et la dépendance étroite qui existe souvent entre eux, nous avons en effet jugé préférable d'en grouper la description en une même partie.

a) Après un exposé relativement bref sur les méthodes de préparation de l'acide azo-hydrique normal et lourd et de l'hydrazine, que nous avons utilisées, nous abordons en premier lieu sous l'angle des techniques expérimentales, l'étude de la décomposition explosive chimiluminescente, réalisée en vase clos et sous l'influence de l'étincelle électrique, des trois composés précédents. Les montages réalisés à cet égard ont tout d'abord été conçus pour permettre l'étude systématique du phénomène en fonction de la pression, de la présence éventuelle de gaz étrangers et, pour l'hydrazine seulement, de la température; la réalisation d'un dispositif d'entretien automatique d'une succession de plusieurs milliers de décompositions, nous a permis ensuite d'en envisager, dans des conditions convenables, l'analyse chimique et surtout spectroscopique.

b) Nous nous intéressons ensuite à la flamme de décomposition stationnaire, à pression constante égale à une atmosphère, de l'hydrazine plus ou moins hydratée. Des brûleurs mis au point au laboratoire (1, 2) sont utilisés pour effectuer l'étude spectroscopique de cette flamme et l'analyse chimique des produits en résultant.

c) Enfin, un dernier chapitre est consacré à l'examen des dispositifs expérimentaux relatifs aux flammes atomiques d'acide azo-hydrique et d'hydrazine. Ces composés présentent en effet la propriété de réagir en phase gazeuse et dans les conditions expérimentales que nous précisons (très faible pression, régime dynamique, rapide... etc.), avec certains atomes libres tels que O, N, H..., etc. et les produits de dissociation de l'eau, en donnant lieu à des phénomènes luminescents quelquefois très intenses et très étalés; notre dispositif expérimental est plus particulièrement conçu pour leur étude spectroscopique d'émission.

A ce point de vue, les flammes atomiques présentaient en effet tous les avantages propres aux phénomènes réalisés sous très faible pression gazeuse et résultant d'une augmentation considérable du libre parcours moyen : les

atomes ou radicaux libres susceptibles d'être formés intermédiairement au cours de ces réactions par effet thermique, chimique ou par collision, sont ainsi détruits beaucoup moins facilement par choc — processus normal de disparition de ces espèces instables — et bénéficient d'une augmentation sensible de leur durée de vie moyenne; pour celles d'entre elles qui sont formées dans un état excité, la probabilité de pouvoir rayonner pendant leur brève existence et d'être ainsi détectées par simple spectroscopie d'émission est alors beaucoup plus grande.

Vis-à-vis de nos recherches spectroscopiques, sur l'acide azo-hydrique en particulier, par l'intermédiaire du phénomène de décomposition explosive et de sa technique d'enregistrement automatique intermittent, elles constituaient en outre un phénomène à émission continue à partir duquel on pouvait espérer bénéficier d'une luminosité efficace beaucoup plus grande et réaliser des spectres dans des conditions expérimentales plus favorables à l'analyse éventuelle des structures rotationnelles. L'utilisation du deutérium comme traceur, sous forme combinée — à l'état d'acide azo-hydrique lourd ou de produit de dissociation de l'eau lourde — ou sous forme libre, semblait également pouvoir être envisagée avec facilité en cas d'existence des flammes atomiques N_3H/H_2O diss., et N_3H/H .

B. La seconde partie de notre travail est consacrée à l'exposé des résultats expérimentaux.

a) La décomposition explosive et chimiluminescente de l'acide azo-hydrique normal ou lourd et l'hydrazine est caractérisée par un seuil inférieur de pression à partir duquel le phénomène, après amorçage en un point, se propage de lui-même dans toute la masse gazeuse.

Pour l'ensemble des recherches — sur les flammes atomiques notamment — que nous nous proposons d'effectuer à partir de ces composés particulièrement instables, la connaissance précise de ce seuil présentait une grande importance car le maintien des expériences dans des conditions totales de sécurité en dépendait. Il était non moins intéressant pour une utilisation quelconque des composés précédents ou leur préparation de savoir dans quelles conditions de pression et de température on pouvait, grâce à un inhibiteur approprié, les entraîner sans danger à l'état de vapeur; à titre d'exemple, la plupart des méthodes signalées dans la littérature pour déshydrater l'hydrate d'hydrazine étaient basées sur la distillation après digestion de mélanges de soude, potasse ou oxydes alcalino-terreux avec l'hydrate, généralement sous atmosphère d'azote ou d'hydrogène et une pression n'excédant par une demi-atmosphère; avant d'envisager la transposition de ces techniques au stade industriel, il était essentiel de connaître si les phases gazeuses qu'elles mettaient en jeu permettaient d'en assurer une évolution stable et régulière. L'intérêt de cette recherche des inhibiteurs était encore accru par la contribution théorique qu'il était susceptible d'apporter à l'étude des mécanismes de décomposition.

Il convenait donc dans un premier chapitre, de caractériser la valeur du seuil inférieur de décomposition explosive, pour les composés N_3H (ou N_3D) et N_3H_4 purs ou mélangés à certains gaz tels que l'argon, l'azote, l'hydrogène et le butane; l'expérience montre que ces derniers

sont capables d'élever considérablement la valeur du seuil de décomposition des composés purs et, tels qu'ils viennent d'être cités, sont classés par ordre de pouvoir inhibiteur croissant. Les essais sont alors effectués à toutes pressions inférieures à la pression atmosphérique et permettent de caractériser à l'aide de diagrammes, quelques domaines de stabilité des composés azotés considérés; ces domaines de stabilité ne s'avèrent pas particulièrement sensibles au facteur température dont l'influence sur la pression limite inférieure d'autodécomposition de l'hydrazine est cependant envisagée en détail à des températures n'excédant pas 100 °C.

Nous mettons enfin à profit notre technique expérimentale pour des recherches analogues sur le bioxyde de chlore et l'azoture de chlore.

b) L'analyse chimique des produits résultant de la flamme de décomposition stationnaire de l'hydrate d'hydrazine que nous présentons ensuite, confirme le schéma théorique



Au cours de la décomposition en vase clos de l'hydrazine anhydre, la formation d'ammoniac est beaucoup moins importante et dépend étroitement des conditions expérimentales (caractéristiques d'amorçage, de la chambre à explosion..., etc.).

c) Nos analyses concernant les produits, souvent extrêmement instables, résultant des flammes atomiques sont beaucoup plus superficielles que les précédentes; il nous a semblé par suite préférable d'en exposer les résultats au fur et à mesure de l'étude purement descriptive des phénomènes correspondants. Au cours de cette étude, nous mettons pour la première fois en évidence l'existence des flammes atomiques d'acide azothydrique avec l'hydrogène, l'oxygène, l'azote atomiques et les produits de dissociation de l'eau; nous analysons en détail la réaction de l'acide azothydrique avec l'hydrogène atomique; cette réaction entraîne une dissociation complète de la molécule N_3H et conduit à un mélange gazeux final stable composé uniquement d'azote et d'hydrogène ce qui en facilite beaucoup l'étude expérimentale.

Nous complétons également, par des expériences sur l'hydrate d'hydrazine, les données expérimentales antérieures relatives à ce composé anhydre.

d) D'une manière générale, les spectres d'émission obtenus à partir des différents phénomènes chimiluminescents que nous étudions au cours de ce travail correspondent à l'émission des radicaux NH et NH_2 excités à des niveaux électroniques et vibrationnels variables suivant les expériences. Tous ces spectres présentent ainsi entre eux et avec le spectre de la flamme de combustion de l'ammoniac dans l'oxygène que nous utilisons éventuellement à titre de comparaison, un grand nombre de caractéristiques communes. Pour simplifier notre exposé et mettre d'autre part plus nettement en évidence les émissions nouvelles ou les variations d'intensité susceptibles d'être observées à partir des conditions expérimentales diverses que nous utilisons, nous réunissons en un dernier et important chapitre de cette deuxième partie l'ensemble de nos observations spectroscopiques.

Nous envisageons tout d'abord les spectres de décomposition explosive et de flamme atomique (avec l'hydrogène atomique seulement) de l'acide azothydrique normal et lourd. Ces spectres sont en effet les plus fertiles en données expérimentales nouvelles; ils se caractérisent par une émission intense des radicaux NH et ND respectivement et permettent la mise en évidence de nouvelles bandes de vibration aux environs de 3100 Å et 3600 Å principalement; l'utilisation du deutérium comme traceur dans la flamme atomique $\text{N}_3\text{H}/\text{H}$, entraîne deux remarques importantes concernant l'intensité relative des émissions correspondantes des radicaux NH et ND .

Les spectres d'hydrazine obtenus à partir des phénomènes correspondants et de la flamme de décomposition stationnaire sont beaucoup moins intéressants et n'apportent aucune donnée réellement nouvelle; ils sont caractérisés par une forte émission du radical NH_2 à partir de 4200 Å et l'on peut cependant considérer avec intérêt les conclusions que leur étude permet d'énoncer dans la troisième partie de notre exposé relativement à l'identification du radical triatomique NH_2 et à l'élaboration des processus réactionnels.

C. L'interprétation pratique et théorique des résultats expérimentaux précédents fait l'objet de notre troisième partie.

a) En application pratique directe de notre étude sur les conditions limites inférieures de stabilité de la vapeur d'hydrazine et en considération des dangers que semblent présenter certaines techniques de préparation de ce composé à l'état anhydre alors préconisées dans la littérature, nous sommes amenés à proposer dans un premier chapitre une nouvelle méthode permettant de déshydrater une hydrazine hydratée dans des conditions parfaites de sécurité pour l'opérateur. Sa mise en pratique a été étudiée à notre laboratoire par G. PANNETIER, R. de HARTOULARY et J. GUENOT (3, 4), nous en signalons un bref aperçu et nous en discutons les avantages et les inconvénients.

b) Les nouvelles bandes de vibration, mises en évidence au cours des recherches spectroscopiques sur N_3H possèdent une structure rotationnelle très apparente et l'on peut par suite les attribuer avec une grande probabilité à un ou plusieurs émetteurs diatomiques. Dans ce second chapitre, le plus important de cette dernière partie, nous nous intéressons tout d'abord à l'identification de ces nouvelles bandes c'est-à-dire à la caractérisation de leur émetteur (NH ou ND) puis de la transition électronique ($^3\Pi - ^3\Sigma$) et vibrationnelle auxquelles chacune d'elles correspond; nous abordons ensuite l'examen des différents problèmes spectroscopiques qu'il devient possible d'envisager à partir de ces premières conclusions expérimentales; analyse vibrationnelle et éventuellement rotationnelle, détermination des valeurs purement expérimentales, de la constante de déplacement isotopique ρ permettant de préciser la position spectrale relative des bandes de NH et ND , des énergies de dissociation et de la séparation énergétique des états singulets et triplets des molécules diatomiques mises en jeu.

La comparaison de ces résultats expérimentaux avec les données théoriques est envisagée aussi fréquemment que possible; elle constitue le cas échéant, une excellente confirmation de notre classification vibrationnelle et nous permet éventuellement de discuter certaines hypothèses avancées sur des bases purement théoriques.

c) Tous les spectres d'acide azothydrique et d'hydrazine auxquels nous nous sommes intéressés jusqu'ici, présentent de 4000 Å à la limite de sensibilité des plaques utilisées, un système de bandes diffuses à structure très complexe, semblable aux « bandes α » de l'ammoniac; son identification avec l'émission du radical triatomique NH_2 , préconisée depuis longtemps sur des bases hypothétiques, fait encore actuellement l'objet de controverses expérimentales et théoriques. Récemment, certains auteurs préconisaient notamment, la participation de plusieurs molécules à l'émission de ce système.

En nous basant sur la comparaison mutuelle de l'ensemble de nos enregistrements spectroscopiques et du spectre de combustion de l'ammoniac dans l'oxygène, nous sommes amenés à rapprocher le système considéré d'un seul et même émetteur non diatomique qui ne peut pas être le radical NH ni l'une des molécules NH_3 , N_3H ou N_2H_4 , et à renforcer considérablement la probabilité en faveur du radical NH_2 .

Cette étude sur le radical NH_2 est introduite dans un nouveau chapitre, en même temps que des considérations du même ordre sur l'identification expérimentale des

émetteurs des bandes attribuées actuellement aux oxydes ou aux hydroxydes de certains métaux du groupe II et plus particulièrement du magnésium. Il nous a en effet semblé intéressant de présenter ici des recherches auxquelles la collaboration du Docteur A. G. GAYDON de l'Impérial Collège de Londres nous a permis de participer.

d) Les données expérimentales qu'il nous est possible de réunir à ce stade de notre exposé, nous permettent d'aborder dans un dernier chapitre, l'étude plus ou moins détaillée des mécanismes, responsables des principaux phénomènes considérés.

Avec l'acide azothydrique notre raisonnement est basé principalement sur les observations spectroscopiques. Il en ressort que la phase primaire de la décomposition de la molécule N_3H consiste en une dissociation en NH^* et N_2 . L'interprétation des deux observations expérimentales déduites de l'utilisation du deutérium comme traceur dans la réaction $N_3H + H$ permet d'autre part de supposer que dans ce dernier phénomène la décomposition thermique primaire de l'acide azothydrique intervient avant toute réaction directe avec l'hydrogène atomique: cette hypothèse pourrait être définitivement confirmée si l'état fondamental de la molécule N_3H était un état triplet.

Des recherches spectroscopiques et de la détermination des limites inférieures d'autodécomposition, il semble résulter que la décomposition chimiluminescente de l'hydrazine est un phénomène principalement thermique, caractérisé par une dissociation primaire prépondérante, en molécules NH_2 . Des considérations sur l'intervention des réactions de cracking de l'ammoniac nous amènent à préconiser un processus fondamental de décomposition en ammoniac et azote uniquement.

PREMIÈRE PARTIE

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

MODES DE PRÉPARATION DE L'ACIDE AZOTHYDRIQUE ET DE L'HYDRAZINE

Les deux processus préparatoires appliqués respectivement ici à l'acide azothydrique et à l'hydrazine ont été adoptés car ils convenaient le mieux, à notre point de vue, à l'ensemble de nos exigences expérimentales, c'est-à-dire à la réalisation de pressions statiques variables et de débits gazeux contrôlables de ces composés, sous faible pression. Ils ont été utilisés dans l'ensemble de nos manipulations et il nous a semblé, par suite, intéressant d'en exposer tout d'abord les caractéristiques, sur lesquelles nous ne reviendrons plus. Les montages correspondants, toujours excessivement simples, pourront être observés en détail sur les schémas expérimentaux qui vont suivre.

Acide azothydrique normal N_3H (cf. fig. 3, 9, 14).

En considération de sa grande instabilité nous n'avons voulu à aucun moment envisager la manipulation de cet acide à l'état liquide. Nous avons donc cherché une préparation permettant de l'obtenir directement à l'état gazeux et au fur et à mesure de sa consommation. La tension de vapeur de l'acide étant, dès la température ordinaire, très supérieure à l'ordre de grandeur des pressions gazeuses que nous cherchions à réaliser dans nos appareils, sa préparation directe à l'état gazeux ne présentait aucune difficulté mais elle devait, en outre, être susceptible de fournir,

sans opérations ultérieures considérables, un produit rigoureusement anhydre, autoriser le cas échéant la réalisation de débits réguliers relativement importants et permettre enfin une préparation pratique du composé lourd N_3D anhydre.

Les méthodes habituelles de préparation de N_3H , par action de l'acide sulfurique légèrement dilué sur l'azoture de sodium N_3Na (5) ou par chauffage du mélange de ce sel pulvérisé avec un excès d'acide stéarique (6) ne répondaient pas à toutes ces exigences. Nous avons ainsi utilisé une technique inédite consistant à déplacer directement l'acide de son sel de sodium, chauffé au bain-marie, par l'acide phosphorique concentré. Bien qu'un tel acide mouille peu l'azoture cristallisé, l'attaque commence dès la température ordinaire mais elle évolue plus régulièrement vers 50-60 °C et peut ainsi être entretenue sous faible pression à l'intérieur même de nos dispositifs expérimentaux généralement éprouvés, quant à l'étanchéité, jusqu'à 10^{-3} mm de mercure. La réaction est d'autre part facilement régularisée par de légères variations de température.

Pour assurer une déshydratation et une pureté aussi complètes que possible à l'acide formé, nous avons utilisé de l'azoture de sodium R.P. cristallisé et sec ayant, en outre, été maintenu pendant plusieurs jours sous vide à 40 °C en présence d'anhydride phosphorique et de l'acide phosphorique commercial R.P. ($d = 1,71$) concentré à son maximum de densité ($d = 1,8$) par ébullition surveillée. Cet acide est alors, en fait, en état de surfusion et l'on doit en assurer, en cours de manipulation une température de 40 à 50 °C si l'on veut éviter sa cristallisation lors de son introduction par le vide dans le ballon à réaction. Par surcroît de précautions et pour diminuer notamment l'apparition des bandes parasites de OH dans certains enregistrements spectroscopiques, on déshydrate encore éventuellement l'acide gazeux par un passage prolongé à travers une colonne à anhydride phosphorique sur support inerte ou à perchlorate de magnésium $(ClO_4)_2Mg$, pouvant atteindre deux mètres de long. Il y a toutefois lieu de signaler, que l'utilisation de ces déshydratants présente très souvent l'inconvénient d'absorber rapidement et abondamment l'acide azothydrique gazeux, ce qui nous a pratiquement contraints à en limiter l'utilisation. Ce phénomène est généralement assez imprévisible; il semble toutefois qu'il corresponde à un léger état d'hydratation du déshydratant c'est-à-dire, pour l'anhydride phosphorique par exemple, à l'absorption par une variété intermédiaire et inconnue d'acide phosphorique. KIRBY et MARSH (7) avaient déjà observé bien avant nous ce phénomène avec l'anhydride phosphorique. Ces déshydratants ne semblent pas d'autre part, capables d'éliminer le cas échéant les faibles traces d'humidité rémanente de l'acide, dont la présence se manifeste dans les spectres par l'émission du radical OH et le moyen le plus efficace pour éliminer ce facteur susceptible d'entraver la reproductibilité de nos expériences apparaît encore d'attacher une importance toute particulière à la déshydratation ou la concentration des réactifs utilisés, azoture de sodium et acide phosphorique respectivement.

Débits relativement élevés.

Pour les débits que nous considérons importants d'acide azothydrique gazeux, correspondant approximativement à une consommation pratique de 100 à 150 cm³ d'acide phosphorique concentré à l'heure et exigés pour la stabilisation des réactions de flammes atomiques (fig. 14), la présence de billes de verre au sein du sel de sodium cristallisé et, plus particulièrement encore, l'utilisation d'un acide très légèrement dilué mais de concentration expérimentalement bien déterminée, sont nécessaires pour éviter l'apparition de mousses très abondantes de phosphate de sodium susceptibles d'être entraînées dans les canalisations d'aspiration de N_3H . Nous avons d'autre

part utilisé dans ces cas particuliers une série de quatre ballons à réaction indépendants de 500 cm³, montés en dérivation sur la tubulure d'aspiration de N₂H et permettant une stabilisation convenable du débit gazeux.

Il va sans dire que malgré cet ensemble de précautions, une surveillance très étroite de ce générateur multiple est nécessaire si l'on veut remédier aux évolutions parfois inattendues de la réaction, résultant uniquement de la difficulté qu'il y a à homogénéiser constamment le milieu réactionnel liquide-solide que nous utilisons. L'éventualité d'une agitation mécanique de ce milieu a retenu longtemps notre attention pour ces manipulations à gros débit où, comme nous le verrons ultérieurement, la pression demeure toujours très en dessous de la pression limite inférieure de décomposition de l'acide azothydrique. L'instabilité extrême et mal définie de ce composé aux frottements, ne nous a cependant pas encouragés dans cette voie. Pour renforcer encore la sécurité des manipulations avec ce générateur à gros débit, un manomètre à vide et à mercure, placé dans le champ de vision directe de l'opérateur permet un contrôle constant de la pression de N₂H gazeux et, le cas échéant, une intervention immédiate pour remédier à une surpression accidentelle au moyen du refroidissement convenable d'un ou plusieurs ballons. Le robinet R, normalement fermé, mais branché constamment sur un groupe de 3 trompes à eau auxiliaires est destiné à éliminer les risques d'explosion en cas de défaillance subite du groupe de pompage principal.

Dans toutes les manipulations où il s'agit d'entretenir un débit gazeux d'acide azothydrique, un filtre pyrex en verre fritté placé entre le générateur et l'appareil permet d'éviter l'entraînement de particules d'azoture de sodium susceptibles de gêner les expériences. Les mailles de ce filtre doivent cependant être suffisamment grosses pour ne pas créer de trop grandes pertes en charge et entraîner des suppressions dangereuses dans le générateur.

Acide azothydrique lourd N₃D.

L'acide azothydrique lourd est préparé (8) par une méthode déduite de la précédente, c'est-à-dire, par action de l'acide phosphorique lourd D₃PO₄ sur l'azoture de sodium.

L'acide phosphorique lourd est lui-même obtenu par action directe de l'eau lourde sur des quantités d'anhydride phosphorique correspondant au schéma.



En pratique cette réaction conduit tout d'abord à un mélange d'acides métaphosphoriques complexes, d'acide pyrophosphorique et d'acide orthophosphorique, mais le liquide évolue finalement jusqu'à ce que par hydratation progressive tout l'anhydride soit à l'état d'acide orthophosphorique.

En utilisant de l'anhydride phosphorique rigoureusement pur et la quantité d'eau lourde correspondant à la réaction précédente (60 g de D₂O pour 142 g de P₂O₅) on peut donc théoriquement obtenir un acide anhydre et d'une grande pureté. La réaction (a) présente un autre l'avantage de ne pas entraîner de pertes de deutérium et malgré son caractère très exothermique elle peut être utilisée très simplement à partir du dispositif en pyrex représenté sur la figure 1.

Le ballon A de 1 000 cm³, destiné à recevoir la quantité convenable d'anhydride phosphorique, est refroidi extérieurement par un grand volume d'eau. Son remplissage est effectué le plus rapidement possible et sous atmosphère d'azote sec de manière à éviter l'influence de l'humidité atmosphérique. Le robinet R₁ permet l'introduction de l'eau lourde goutte à goutte. Le robinet R₂ à deux voies parallèles, peut être mis en relation, soit avec l'air, soit avec

le vide. Il est fermé en cours de manipulation dès que l'on a fait le vide. La réaction s'effectue alors en vase clos et sous dépression. On supprime ainsi l'influence de l'humidité

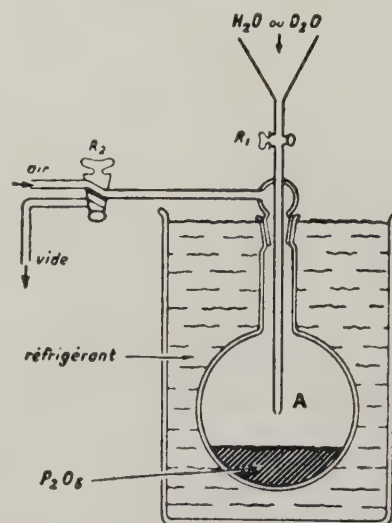


Fig. 1.

atmosphérique, les pertes d'eau lourde par vaporisation lorsque l'anhydride phosphorique encore peu hydraté réagit violemment et l'on évite les surpressions accidentelles dues à cette vaporisation.

Remarques.

A. Aucune étude physique de l'acide phosphorique lourd n'ayant été signalée dans la littérature, nous avons profité de la nécessité où nous nous sommes trouvés de le préparer, pour déterminer quelques-unes de ses constantes physiques et les comparer à celles de l'acide phosphorique normal H₃PO₄ obtenu dans des conditions expérimentales rigoureusement identiques.

Nous avons opéré sur des quantités d'anhydride phosphorique purifié et anhydre de 400 g. Des mesures très succinctes ne nous ont pas permis d'observer de différence très nette, tant au point de vue de la vitesse de réaction que de la quantité de chaleur dégagée soit avec l'eau soit avec l'eau lourde. Après dissolution complète de l'anhydride phosphorique, les deux acides H₃PO₄ et D₃PO₄ ont été maintenus pendant cinq jours en vase clos à 50 °C pour accélérer leur évolution. Ces préparations n'ont en outre été utilisées que deux mois plus tard pour la détermination comparée de leurs constantes physiques.

L'acide phosphorique lourd a l'aspect de l'acide phosphorique ordinaire. C'est un liquide incolore, très sirupeux et qui reste comme l'acide normal très facilement en surfusion à la température ordinaire. Nous avons réuni dans le tableau suivant, les valeurs des constantes phy-

	$d_{20}^{20} \text{ g/cm}^3$	Fusion 0 °C	Indice de réfraction 20 °C
H ₃ PO ₄	1,873	40,1	1,4510
D ₃ PO ₄	1,890	38,4	1,4430

siques de ces deux acides préparés dans des conditions expérimentales identiques. Elles ont été déterminées d'après les techniques classiques et l'on peut remarquer que celles

qui caractérisent l'acide normal sont légèrement inférieures aux valeurs fournies par la littérature actuelle :

Densité : 1,884 g/cm³.
Fusion : 42,3 °C.

Ce résultat n'est pas inattendu. Les recherches spectroscopiques, que nous relaterons ultérieurement, permettent en effet de vérifier que de faibles traces d'acide normal sont mélangées à notre acide lourd. Il apparaît en outre, d'après l'intensité relative des bandes de NH et ND qu'elles ne peuvent provenir uniquement des très faibles quantités d'eau normales, contenues dans l'eau lourde utilisée (0,84 % d'eau) et que l'on doit nécessairement en attribuer partiellement la présence à l'humidité atmosphérique inévitablement absorbée par l'anhydride phosphorique au moment de son transvasement. Il faut donc s'attendre à ce que les composés finalement obtenus correspondent respectivement à H₃PO₄, εH₂O et à D₃PO₄, ε'D₂O (avec des traces de H₃PO₄, ε'H₂O). Il est donc également logique d'espérer obtenir pour l'acide normal ainsi préparé des valeurs physico-chimiques légèrement inférieures à celles correspondant à H₃PO₄ pur.

Si l'on admet qu'une variation très faible de la concentration des deux acides crée pour chacun d'eux des variations égales de densité et du point de fusion, on peut attribuer aux constantes physiques de l'acide phosphorique lourd anhydre, les valeurs suivantes :

Densité : 1,901 g/cm³.
Fusion : 40,6 °C.

D'ailleurs, en supposant que dans les deux acides considérés, l'association des molécules et le volume moléculaire sont identiques, on peut déterminer théoriquement la densité de l'acide phosphorique lourd anhydre à partir de la valeur attribuée à l'acide phosphorique normal, puisque les densités sont alors proportionnelles aux masses moléculaires.

On obtient :

$$d_{D_3PO_4} = 1,937 \text{ g/cm}^3.$$

Cette valeur diffère de 0,03 g/cm³ de celle donnée précédemment et l'on peut conclure que la densité, ainsi que le point de fusion de l'acide phosphorique lourd anhydre ont certainement des valeurs très légèrement supérieures à celle que nous leur avons attribuées.

B. SCHUMACHER (9) puis GUNTHER, MEYER et MÜLLER-SKJÖLD (6) signalent que l'acide azothydrique gazeux est susceptible de se décomposer rapidement au contact de la graisse utilisée pour la lubrification des robinets et du mercure des manomètres et éliminent ces facteurs de leurs appareils. Il nous semble par suite intéressant de remarquer ici que, au cours de nos différentes expériences, effectuées sous des pressions d'acide azothydrique ne dépassant jamais 10 cm de mercure, nous n'avons à aucun moment observé de telles décompositions. Nous utilisons cependant de nombreux robinets à vide, lubrifiés avec des graisses organiques ou aux silicones et plusieurs manomètres dont le mercure est au contact direct de l'acide.

Hydrazine.

La stabilité relative de l'hydrazine nous a permis d'en envisager la préparation, à l'état gazeux, par évaporation directe de la phase liquide sous l'influence du vide et de températures variables entre 20 et 100 °C suivant la tension de vapeur désirée.

Les dispositifs expérimentaux utilisés à cet effet, peuvent être observés sur les figures 3, 7, 14. Ils sont en principe constitués par un récipient B de 100 à 150 cm³ où se produit

l'évaporation de l'hydrazine liquide qui y a été introduite, après avoir fait le vide par l'intermédiaire d'un tube plongeur; les caractéristiques de B sont déterminées pour que des aspirations relativement brutales n'entraînent pas dans l'appareil ou seront étudiées les propriétés de la vapeur et avec lequel B est mis en communication par l'intermédiaire du robinet R_a, (ou R₂ et R_a, fig. 3) quelques traces d'hydrazine liquide qui ne seraient pas décomposées par l'étincelle électrique (10) et perturberaient notamment les résultats de nos analyses des produits de décomposition.

Pour éviter, en cas d'utilisation d'un produit légèrement hydraté toute distillation fractionnée entre l'hydrazine et l'eau, on n'introduit autant que possible dans B que la quantité d'hydrazine nécessaire à l'obtention de la pression de vapeur désirée.

Les pressions de vapeur d'hydrazine exigées pour nos expériences étant en général supérieures à la tension de vapeur de ce composé à la température ordinaire (12 mm contre 420 pour N₂H₄) le récipient B jusqu'au robinet R₁ et toutes les parties de l'appareil dont il dépend, susceptibles de recevoir la vapeur d'hydrazine, sont maintenus dans un thermostat à eau à température convenable. L'hydrazine liquide est mise en réserve, avant R₁ et à l'extérieur du thermostat dans un réservoir à bouchon rodé où elle est maintenue sous atmosphère d'azote. L'expérience a montré que dans ces conditions, la proximité du bain thermostatique, même pour une température voisine de 100 °C, n'influe pas sur sa concentration et sa pureté qui restaient inaltérables après 48 h de séjour en cet endroit.

L'introduction éventuelle, dans le récipient B, de quantités rigoureusement déterminées d'hydrazine (fig. 7) est obtenue à l'aide d'une pipette jaugée à deux traits de 25 ou 50 cm³ qui peut être préalablement isolée en vue de son remplissage, sous un vide de 10⁻³ mm de mercure grâce aux robinets à vide R₀ et R₁ et est maintenue à une température constante de 25 °C par un courant d'eau thermostatisé.

L'entraînement des vapeurs d'hydrazine, à des débits variables et des pressions inférieures à la tension de vapeur de ce composé à la température ordinaire, est réalisé à l'aide d'un léger chauffage extérieur du liquide et d'une série de quatre capillaires qui peuvent être indépendamment l'un de l'autre, introduits dans le circuit d'aspiration de l'hydrazine.

Nos premières expériences ont été effectuées à partir d'hydrazine commerciale à 97-98 %. Elles nous ont amenés à une nouvelle méthode de préparation de l'hydrazine rigoureusement anhydre sur laquelle nous reviendrons ultérieurement et que nous avons toujours utilisée par la suite pour préparer ce composé au laboratoire. Cette préparation s'effectue par déshydratation de l'hydrate N₂H₄.H₂O qui a ainsi constitué notre matière première pour ces expériences. Il nous était fourni par la Poudrerie nationale de Toulouse.

Le dosage de l'hydrazine est effectué par deux méthodes différentes, celle de RIMINI (11) à l'iodure de potassium et celle de BARLOT et MARSAULE (12) à l'acétone. Les résultats obtenus avec ces deux méthodes sont d'ailleurs parfaitement concordants quoique plus aisément accessibles par la seconde. Ces méthodes permettent en outre, de vérifier que les hydrazines utilisées sont exemptes d'ammoniaque et de doser, le cas échéant, ce dernier composé lorsqu'il se trouve en solution avec l'hydrazine (analyse des produits de décomposition); on effectue alors un premier dosage de la basicité totale du mélange, à l'acide chlorhydrique, ou à la soude s'il s'agit d'un mélange (hydrazine, ammoniaque, acide dosé en excès); l'hydrazine est ensuite dosée par l'une des deux techniques précédentes et l'ammoniac obtenu par différence. L'indicateur utilisé pour ces dosages est un mélange sensible de rouge de méthyle et de bleu de méthylène.

Enfin avec l'acide azothydrique aussi bien que l'hydrazine, des graisses à base de silicones sont toujours utilisées de préférence pour la lubrification des robinets et rodages. Elles résistent mieux au pouvoir corrosif de ces composés

et sont beaucoup moins absorbantes envers la vapeur d'hydrazine et les gaz résultant de sa décomposition que les graisses à vide organiques (CGR ou Apiézone par exemple). Ce sont en outre les seuls lubrifiants qui « tiennent » dans les conditions de température de certaines de nos expériences.

DÉCOMPOSITION EXPLOSIVE CHIMILUMINESCENTE EN VASE CLOS ET SOUS L'INFLUENCE DE L'ÉTINCELLE ÉLECTRIQUE DE L'ACIDE AZOTHYDRIQUE ET L'HYDRAZINE ANHYDRE

I. — Considérations générales sur les différents montages.

Les dispositifs expérimentaux que nous avons été amenés à réaliser pour répondre aux nécessités de cette étude sont construits presque intégralement en verre pyrex et susceptibles de maintenir un vide de 10^{-3} à 10^{-4} mm de mercure. Ils correspondent à deux techniques fondamentales permettant respectivement :

1) d'effectuer, dans des conditions de pression et de mélanges gazeux déterminées avec précision, des essais de décomposition rigoureusement indépendants.

2) d'entretenir automatiquement une succession plus ou moins rapide de décomposition explosives, sous des pressions stables mais évaluées approximativement.

La première de ces techniques a permis la détermination systématique des conditions de stabilité de l'acide azothydrique, avec une précision très supérieure aux premières observations de KIRBY et MARSH en 1913 (7) et de l'hydrazine dans des conditions expérimentales tout à fait différentes de celles de Frank E. SCOTT, John J. BURNS et R. LEWIS (10). Le dispositif expérimental de KIRBY et MARSH ne leur permettait pas en effet, d'établir dans la chambre à explosions un vide préalable inférieur à 2 mm de mercure et la concentration de leur acide azothydrique ne dépassait pas, d'après eux, 80 % en composé pur. Quant à Frank E. SCOTT et ses collaborateurs, ils réalisaient leur mélange à froid, par pesée d'une quantité d'hydrazine liquide évaluée de manière à fournir à chaud dans le thermostat, la pression partielle de vapeur d'hydrazine désirée. Ils amorceaient alors la décomposition en faisant éclater dans l'ampoule l'étincelle électrique d'une bobine d'induction. Si notre appareil, dans lequel nous manipulons directement à l'état gazeux, est un peu plus compliqué que le leur, il permet par contre une rapidité de manœuvre et une souplesse d'emploi beaucoup plus grande.

La seconde de ces techniques s'est révélée intéressante pour l'analyse chimique des produits de décomposition de l'hydrazine qui, à l'exception des travaux de BAMFORD (15), ne semblait avoir été effectuée que pour des flammes de décomposition stationnaire, à pression constante et à partir de prélèvements gazeux très faibles correspondant au maximum à 0,02 molécule-gramme d'hydrazine; mais elle rendait surtout possible l'enregistrement spectroscopique des rayonnements émis au cours des phénomènes chimiluminescents considérés ici, enregistrement qui n'avait généralement pas été effectué, tout au moins à partir des composés purs. Dès nos premières manipulations dans le domaine spectroscopique, il était en effet apparu qu'un nombre considérable de décompositions — 10 000 à 20 000 environ — était nécessaire à l'obtention de spectres convenables et plus particulièrement de certaines émissions excessivement faibles de la décomposition de N_3H et N_3D , voisines de 3 200 et 3 800 Å et qui devaient par la suite retenir considérablement notre attention.

Le principe des manipulations conserve toujours vis-

à-vis de l'acide azothydrique et de l'hydrazine, l'intégralité de ses caractéristiques. Seule la thermostatisation des appareils correspondant à l'hydrazine, nécessitée par la faible tension de vapeur de ce composé à la température ordinaire et sa stabilité relative vis-à-vis de l'étincelle électrique, entraîne pour ce composé quelques complications expérimentales supplémentaires.

L'étincelle électrique, communément utilisée pour amorcer la décomposition dans les chambres à explosion aux caractéristiques variables que nous avons utilisées, jaillit entre deux électrodes de tungstène, enrobées de verre jusqu'au voisinage de l'étincelle où elles sont alors distantes de 1,5 à 2 mm. L'une de ces électrodes est la masse, l'autre est en communication avec un générateur haute fréquence du type Tesla (14) correspondant au schéma de principe de la figure 2. C est une capacité de $0,1 \mu F$, T est un trembleur, S une self variable, B_1 et B_2 deux bobines sans fer en couplage serré. La charge et la décharge du condensateur C sont commandées par le trembleur T. Par induction, on obtient aux bornes de B_2 , un haut potentiel et une haute fréquence. Ce dispositif est constitué en pratique par un simple homoflux commercial relié directement au secteur par l'intermédiaire d'un interrupteur commandé mécaniquement de manière à pouvoir, en maintenant invariables l'ensemble des grandeurs électriques et la distance des électrodes, considérer l'énergie dissipée par le train d'étincelles comme une constante de nos différents appareils.

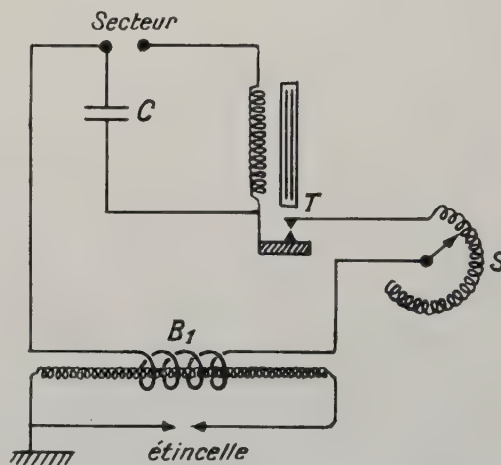


Fig. 2. — Générateur d'étincelles haute fréquence.

Dans les manipulations relatives à l'analyse des produits de décomposition où nous nous sommes particulièrement intéressés à faire varier les caractéristiques de l'étincelle nous avons également été amenés à utiliser l'étincelle de décharge électrostatique d'une batterie de condensateurs chargée sous 2 000 volts. Des décharges de différentes énergies $W = 1/2 CV^2$ étant obtenues en faisant varier la capacité de cette batterie de condensateurs bien que ce facteur soit lié à la constante de temps $\theta = RC$ et que sa modification entraîne par suite une perturbation du temps de passage de l'étincelle.

II. — Étude des conditions limites inférieures de stabilité.

L'exposé relatif aux caractéristiques de cette première technique expérimentale peut être suivi sur la figure 3 où sont réunis les éléments essentiels des deux dispositifs utilisés aussi bien avec l'acide azothydrique qu'avec l'hydrazine.

Les quelques caractéristiques particulières à l'hydrazine, résultent uniquement de la nécessité où nous nous sommes trouvés de noyer l'ensemble de l'appareil destiné à ce composé dans un thermostat en aluminium d'une centaine de litres, préservé thermiquement sur toutes ses parois par une couche isolante de 10 cm de laine de verre, à l'exception de deux faces parallèles de pyrex de 80×15 cm laissées libres pour l'observation intérieure. Seuls, les boisseaux des robinets émergent du bain pour pouvoir être manipulés ainsi que les deux arrivées d'hydrazine liquide et de gaz diluant, et les évacuations vers les pompes. L'eau du thermostat peut être maintenue à la température voulue à $\pm 1^\circ$ près par une circulation forcée et thermostatisée, arrivant dans le bas de la cuve, s'évacuant au voisinage de la surface et renouvelant en circuit fermé l'eau du récipient une vingtaine de fois à l'heure. Pour une température suffisamment élevée, il est nécessaire de prévoir un chauffage d'appoint sous forme d'une résistance de 1 KW à la partir inférieure du thermostat. On limite les pertes calorifiques par la surface libre du bain en ajoutant un peu de paraffine qui empêche l'évaporation de l'eau de la cuve.

L'appareil proprement dit dont nous allons maintenant envisager la description, peut être retiré à volonté du thermostat pour en permettre le nettoyage.

et à l'y rétablir éventuellement en cas de surpressions accidentelles ou de dégazage initial imparfait du mercure. Les hauteurs manométriques sont lues sur un cathétomètre, mais une règle en acier inoxydable placée entre les branches du manomètre permet de dégrossir rapidement les mesures. Les pressions sont ainsi déterminées au $1/10^e$ de millimètre et l'erreur qui en résulte reste très inférieure à la marge admise pour la reproductibilité des expériences.

Le ballon C de la figure sert uniquement de réchauffeur pour le gaz diluant en cas de thermostatisation à une température supérieure à 20°C et évite les oscillations de pressions ou les condensations d'hydrazine que pourrait produire l'entrée d'un gaz froid.

Enfin, le groupe de pompage est constitué ici par l'ensemble classique d'une trompe à vapeur de mercure et d'une pompe à palettes à deux étages. Il permet d'établir rapidement un vide de 10^{-3} à 10^{-4} mm de mercure avant l'introduction de gaz frais pour une nouvelle mesure. Sa protection contre la corrosion par les gaz de décomposition est assurée par l'évacuation préalable de ces gaz vers une trompe à eau commandée par le robinet R_5 .

Mode opératoire.

Pour introduire dans A une pression déterminée d'acide azothydrique ou d'hydrazine (composés que l'on suppose

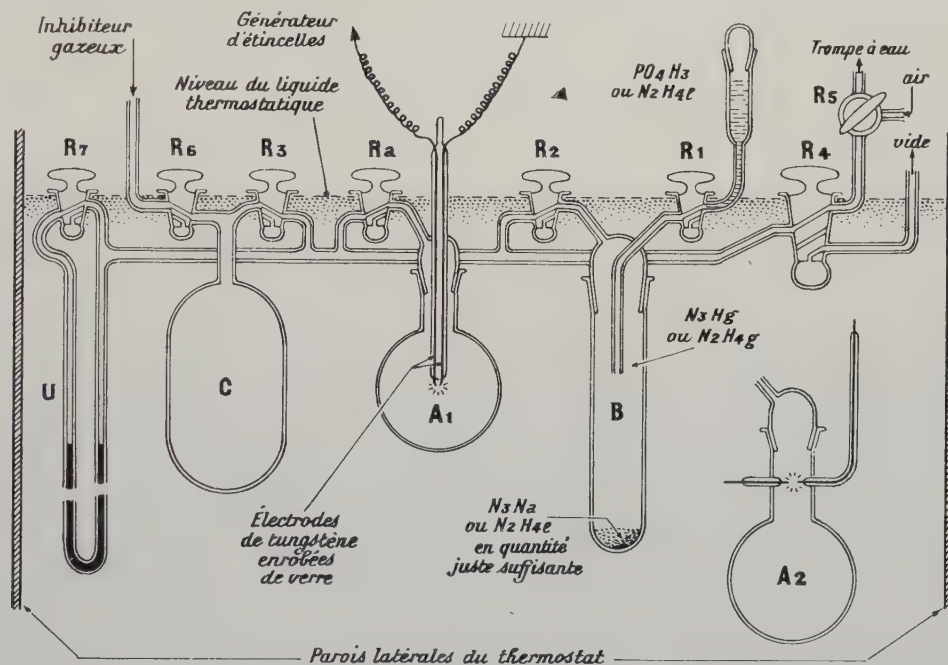


Fig. 3. — Détermination des pressions limites inférieures de décomposition chimiluminescente de l'acide azothydrique et l'hydrazine.

La chambre à explosion dans laquelle s'effectuent les essais de décomposition est un ballon A de 100 ou 250 cm³ à col rodé, ce qui en permet de fréquents nettoyages, condition nécessaire à la conservation de l'état de paroi initial. L'étincelle d'amorçage peut y être soit centrale (disposition A₁), soit située dans la partie moyenne du col du ballon (disposition A₂) d'un diamètre de 17 mm environ, ces deux dispositions ayant été expérimentées successivement pour chacun des deux composés instables considérés. Le mélange gazeux ou le gaz pur instable y est introduit par la manœuvre combinée des robinets R₂, R₃, R₄, R_a.

Les mesures de pression sont effectuées par l'intermédiaire d'un manomètre à mercure U ordinaire où à vide suivant les dispositifs. Dans ce dernier cas, le robinet R₇ sert à faire le vide dans la branche de gauche du manomètre

alors présents à l'état gazeux et purs dans B) on vide tout d'abord l'ensemble de l'appareil jusqu'en R₂, R₆ et A par l'intermédiaire de R₄. On ferme R₆ et R₃ et on introduit alors par R₂ la pression désirée de gaz. On ferme R_a et, par R₄ mis en communication (grâce à R₆) tantôt avec l'air tantôt avec la trompe à eau, on lave plusieurs fois à l'air l'intérieur de l'appareil; on termine en plaçant R₄ sur la position qui correspond au groupe de pompage à vide poussé. L'appareil est alors prêt pour un essai.

Si en plus d'une pression partielle p_1 d'acide azothydrique ou d'hydrazine, on veut ajouter une pression p_2 d'un autre gaz, il faut R₂, R₄ et R_a étant fermés (ce dernier sur la pression p_1 d'hydrazine) et le vide régnant dans cette partie de l'appareil, introduire par R₆ et R₃ d'abord jusqu'en R_a, la pression $p_1 + \epsilon$ de ce gaz légèrement supérieure à la pression p_1 d'hydrazine dans A. On peut alors ouvrir

R_a et à l'aide de R_3 compléter rapidement, mais sans provoquer d'oscillations dans la masse gazeuse, la pression totale du mélange gazeux dans A à $(p_1 + p_2)$. R_a étant à nouveau fermé, on vide comme précédemment, l'espace compris entre les robinets. L'homogénéisation du mélange s'effectue alors d'elle-même dans A, on peut alors procéder à l'essai. La durée de l'homogénéisation a été étudiée systématiquement afin d'obtenir des résultats reproductibles; elle doit être augmentée au fur et à mesure que la pression totale du mélange croît et peut varier de 5 à 15 mn

III. — Dispositif expérimental pour l'entretien automatique d'une succession de décompositions explosives.

A. Principe du dispositif.

Les caractéristiques peuvent en être observées sur la figure 4 et les clichés 1_{a,b} et résident essentiellement dans la commande de l'entrée de la chambre à explosions par un robinet à deux voies parallèles, le robinet d'admission R_a . Entraîné électriquement en rotation par un moteur électrique universel muni d'un réducteur de vitesse, il permet de réaliser successivement, l'aspiration du gaz ou de la vapeur à dissocier, dans la chambre à explosions préalablement vidée, sa décomposition sous l'influence de l'étincelle électrique haute fréquence synchronisée avec la rotation du robinet et l'évacuation des gaz en résultant par un groupe de pompage constitué uniquement ici par une pompe à palettes d'un débit convenable.

Le robinet d'admission R_a en pyrex et à boule de vide est la partie la plus délicate de ce dispositif. Maintenu avec interposition de coussinets en caoutchouc entre deux mâchoires en aluminium, sa position relative vis-à-vis de l'axe vertical du réducteur de vitesse doit être réglée avec beaucoup de soin, malgré une liaison faiblement élastique. Pour lui permettre de soutenir une rotation ininterrompue de 3 h à 4 h à la cadence moyenne de 1 tour à 1/2 tour par seconde en supportant une étanchéité de 10^{-2} mm de mercure et des températures susceptibles d'atteindre avec l'hydrazine 80 à 90 °C, il a dû d'autre part être exécuté rodé et lubrifié avec un soin tout particulier. A ce dernier effet, une pâte spéciale de graisse aux silicones a été utilisée. Les cotes les plus favorables adoptées finalement ont été celles de la figure 5.

La synchronisation automatique de l'étincelle, représentée en détail sur la figure 4, est assurée par un rupteur de type classique r ; sa manœuvre est commandée par un disque à came, fixé de manière amovible sur l'axe vertical du réducteur de vitesse assurant directement la rotation du robinet. On peut ainsi, par un réglage préalable très simple, de l'orientation du disque à came, déterminer avec précision la position de fermeture du robinet d'admission, sur une chambre remplie de gaz à décomposer, que l'on choisira pour faire jaillir l'étincelle (fig. 6).

Il était évidemment très difficile, à partir de la technique expérimentale que nous venons de décrire, d'assurer un dégazage parfait de la chambre à explosion pendant l'intervalle de temps très court séparant deux décompositions successives. Le caractère franchement inhibiteur des gaz de décomposition, constitués par un mélange en proportions variables d'ammoniac d'hydrogène et d'azote, ayant été mis en évidence dès le début de nos recherches, il s'avérait cependant nécessaire d'en effectuer une évacuation énergétique et de maintenir à une valeur très faible la tension résiduelle des gaz dans l'appareil en cours de fonctionnement. Nous avons ainsi été amenés :

a) à utiliser suivant les expériences des vitesses de pompage de 150 ou 250 litres par minute en aspiration libre. La régularisation des débits gazeux étant respectivement obtenue par l'intermédiaire d'une réserve de vide de 3 L ou 5 L.

b) à diminuer au maximum les pertes en charges, dans les canalisations d'aspiration dont le diamètre minimum a ainsi été fixé à 10 mm.

c) à chercher enfin à augmenter considérablement, la durée de dégazage de la chambre à chaque tour du robinet d'admission R_a (figure 6) en portant le diamètre de la voie de inférieure de ce dernier à 6 mm et en faisant pratiquer à chacune des extrémités de cette voie et suivant le cercle de section droite correspondant, un sillon symétrique d'angle au centre voisin de $\frac{\pi}{2}$ conformément à la figure 5.

B. Application à l'analyse des produits de décomposition de l'hydrazine anhydre.

La décomposition explosive de l'acide azotique s'accompagne en général d'une dissociation complète de la molécule en ses éléments azote et hydrogène. P. GUNTHER, R. MEYER et MÜLLER SKJOLD (6) avaient déjà signalé ce résultat en 1935; il nous a été possible de le confirmer dès nos premières expériences sur ce composé sans modifications considérables de nos montages.

Le problème était différent pour l'hydrazine. La décomposition explosive de ce composé, en vase clos, conduit à un mélange d'ammoniac, d'azote et d'hydrogène en proportions variables suivant les conditions expérimentales. Les dispositions particulières à la figure 7 ont dû être envisagées pour en permettre une analyse précise.

Principe des manipulations. — Lorsque la position du robinet d'admission R_a le permet, les gaz de décomposition sont aspirés à travers un système de pièges à air ou azote liquide qui retient l'ammoniac et s'il y a lieu l'hydrazine non décomposée. L'azote et l'hydrogène ne sont pas dosés, mais la connaissance exacte de la quantité d'hydrazine liquide utilisée et d'ammoniac recueilli permet finalement d'établir avec une précision très satisfaisante, le schéma global de décomposition correspondant.

Le principe des manipulations tel qu'il vient d'être exposé ne permet pas d'effectuer le bilan des produits de décomposition par rapport à la quantité d'hydrazine utilisée. Le dosage de l'hydrazine et de l'azote présentait en effet, avec notre technique, de grandes difficultés expérimentales que nous n'avons pas abordées en regard de la reproductibilité de nos résultats.

Réalisation expérimentale. — Le rôle et les caractéristiques du dispositif permettant de vaporiser l'hydrazine en quantité rigoureusement déterminée et de la commande automatique de la chambre à explosions ont été envisagés précédemment.

— Le ballon B à évaporation, le robinet d'admission R_a et la chambre à explosions, sont maintenus dans un bain thermostatique à 90 °C ce qui permet d'opérer sur une tension de vapeur d'hydrazine voisine de 300 mm de mercure.

— Dans les canalisations d'aspiration, le piégeage de l'ammoniac et de l'hydrazine non décomposée est effectué après régularisation du débit et de la pression par la réserve de vide. On utilise pour cela, le système compris entre les robinets R_2 et R_5 qui présente deux voies de circulation en parallèle. La voie secondaire aa' n'est utilisée qu'en début de manipulation (saturation éventuelle de la graisse des robinets en ammoniac et hydrazine). La voie principale est constituée par une série de deux pièges; elle peut être désolidarisée de l'appareil en fin de manipulation — tout en restant maintenue sous vide par l'intermédiaire des robinets R_3 et R_4 — pour permettre les dosages.

L'établissement de la liaison mn permet d'établir rapidement le vide initial dans l'ensemble de l'appareil.

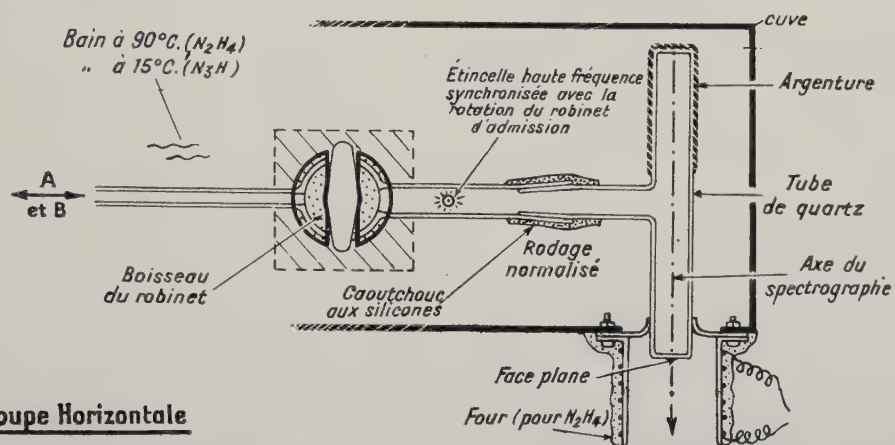
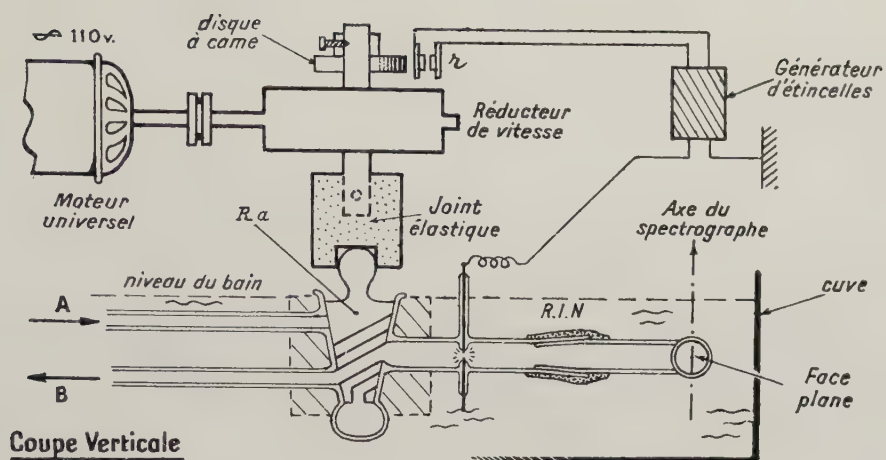
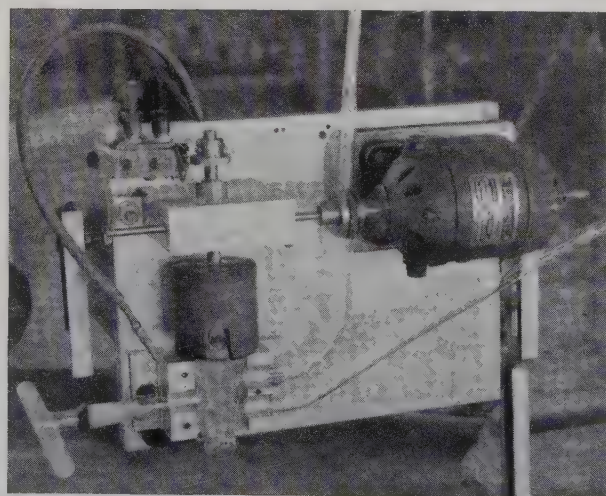
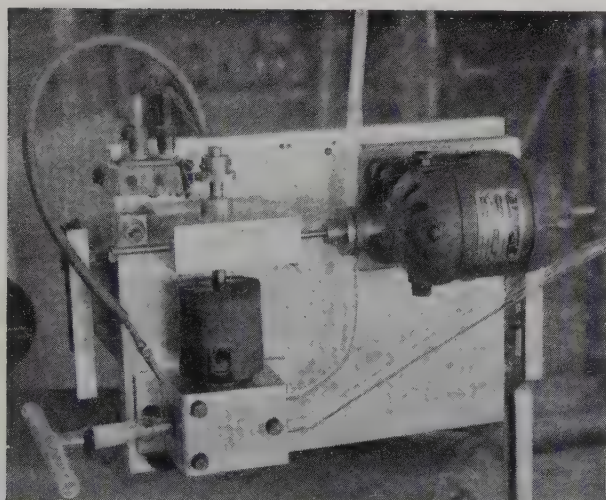


Fig. 4. — Décomposition en vase clos : la chambre à explosion pour enregistrements spectroscopiques et sa commande automatique par le robinet d'admission R_{12} .



Clichés 1.

(a)

(b)

Nous nous sommes particulièrement intéressés à faire varier les caractéristiques de la chambre à explosions. Les différents modèles de la figure 8 ont été expérimentés et nous y avons effectué l'amorçage par étincelle haute fréquence ou de décharge électrostatique.

Mode opératoire.

La pipette jaugée à deux traits ayant été remplie d'hydrazine, par le vide, jusqu'à un niveau légèrement supérieur à celui qui correspondrait au trait supérieur de la pipette, on met le robinet d'admission en rotation.

Le vide s'établit progressivement dans l'ensemble de l'appareil y compris les boules des robinets et par la manœuvre simultanée des robinets R_2 et R_5 , dans les deux voies de piégeage en parallèle. Lorsque le vide atteint 10^{-2} à 10^{-3} mm de mercure et que les thermostats sont montés en température, l'appareil est prêt à fonctionner.

Dans un premier stade de la manipulation, dont le but est d'éliminer les erreurs dues à l'établissement d'un régime de fonctionnement stationnaire et à l'absorption de très faibles quantités d'ammoniac et de vapeur d'hydrazine par la graisse des robinets, on introduit dans le ballon à évaporation B une quantité d'hydrazine amenant le niveau du liquide au trait supérieur de la pipette.

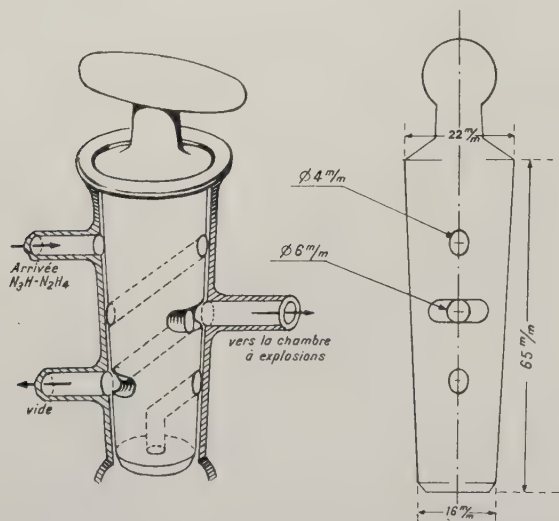


Fig. 5. — Caractéristiques du robinet d'admission R_a .

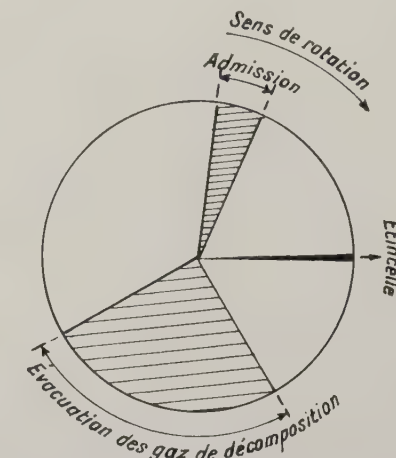


Fig. 6. — Représentation cyclique des différentes phases correspondant à une rotation complète du robinet d'admission R_a .

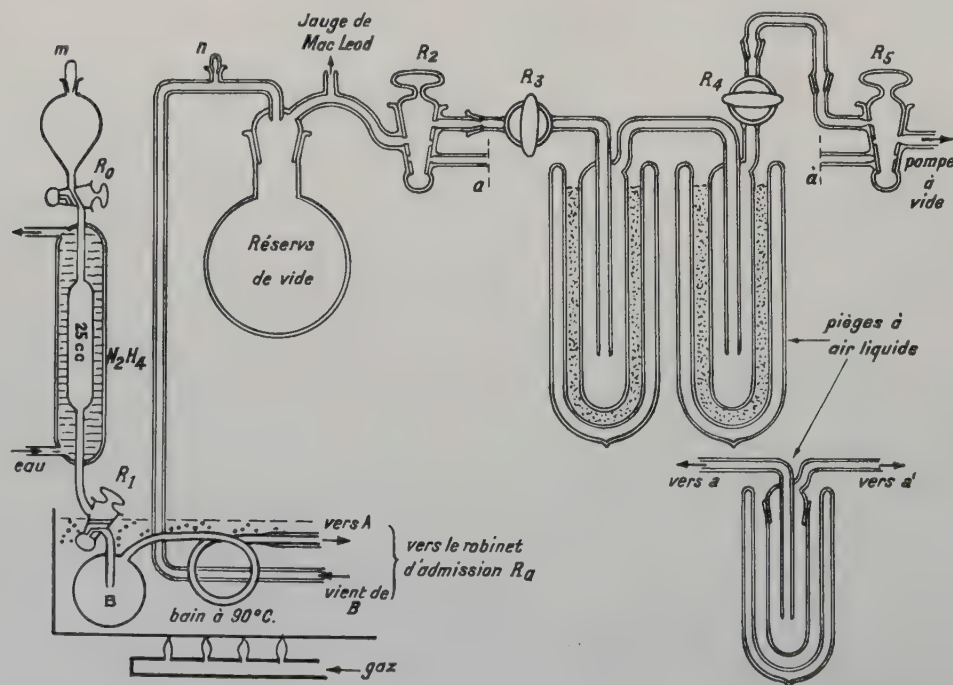


Fig. 7.

Analyse des produits de la décomposition chimiluminescente en vase clos de la vapeur d'hydrazine anhydre.

Cette condition étant réalisée de manière stable (équilibre des échanges thermiques entre la pipette et les bains thermostatiques), on laisse la manipulation se poursuivre d'elle-même et lorsque les explosions cessent et que la pression moyenne dans l'appareil tombe à 0,5 mm de mercure (on n'attend pas le vide parfait pour éviter le dégazage en ammoniac et hydrazine de la graisse des robinets), on bifurque à l'aide des robinets R_2 et R_3 le courant gazeux des produits de décomposition sur le système de pièges compris entre les robinets R_3 et R_4 .

La suppression du vide nous permet alors de désolidariser l'ensemble de pièges compris entre ces robinets du reste de l'appareil et de le brancher sur un système de trois barboteurs à verre fritté montés en série et contenant pour deux d'entre eux des volumes donnés de solutions titrées d'acide chlorhydrique, pour le troisième de l'eau distillée destinée à éliminer les pertes éventuelles d'acide chlorhydrique par évaporation. Le dégagement de l'ammoniac à travers ces barboteurs s'effectue alors de lui-même par un réchauffement progressif des pièges graduellement dégagés des vases Dewar à air liquide dans lesquels ils étaient maintenus. Un balayage à l'azote sec, permet en fin de dégagement de purger totalement les pièges de l'ammoniac qu'ils contenaient.

Le dosage de l'hydrazine et l'ammoniac, retenus par les barboteurs et les pièges (cas d'une hydrazine très légèrement hydratée) est ensuite effectué suivant la méthode signalée à la fin du chapitre précédent.

C. Application à l'analyse spectroscopique, des rayonnements émis au cours de la décomposition explosive de l'acide azothydrique et de l'hydrazine.

Les observations spectroscopiques se sont révélées d'un intérêt scientifique beaucoup plus important pour l'acide azothydrique que pour l'hydrazine. Elles ont été effectuées de 3 000 à 6 000 Å environ au moyen d'un spectrographe Hilger Médium Quartz et de plaques Kodak anglaises Oa-O et Oa-F pour les domaines de longueurs d'onde respectifs (3 000-5 000 Å) et (4 600-6 700 Å).

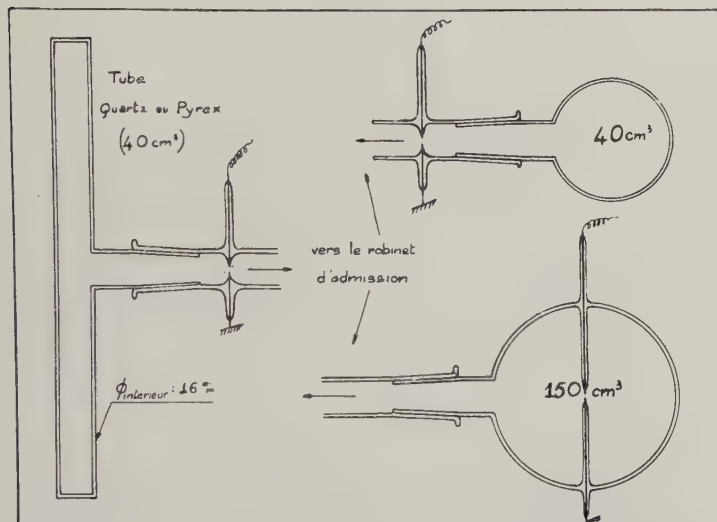


Fig. 8. — Différents modèles de chambres à explosions utilisées.

On introduit alors rapidement dans le ballon à évaporation B la quantité d'hydrazine correspondant au

les domaines de longueurs d'onde respectifs (3 000-5 000 Å) et (4 600-6 700 Å).

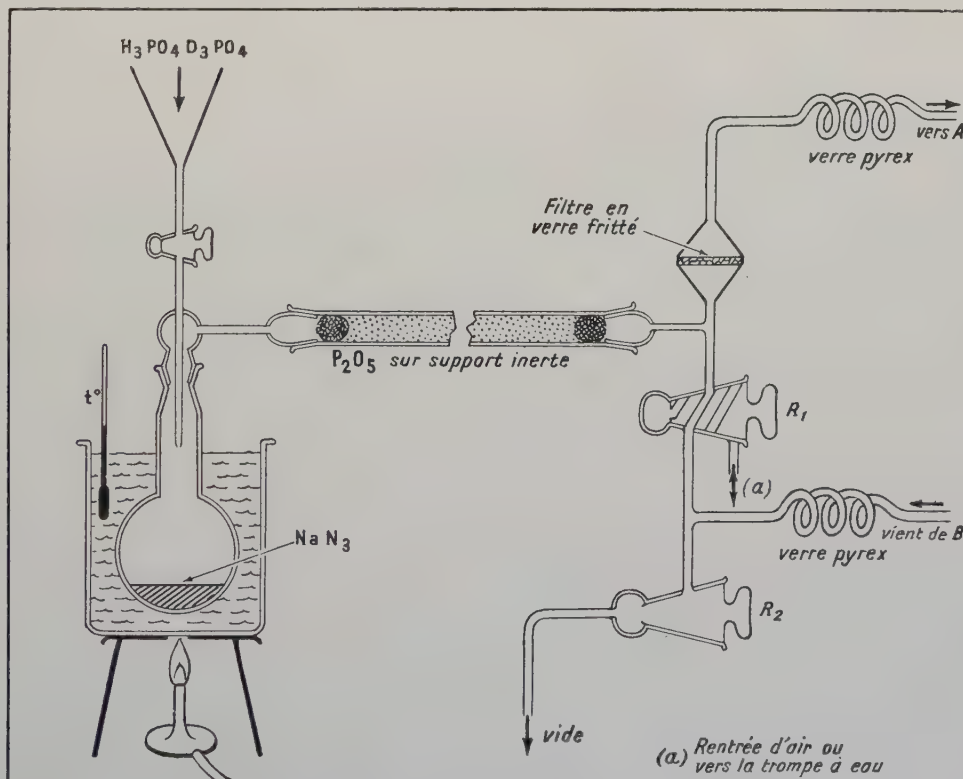
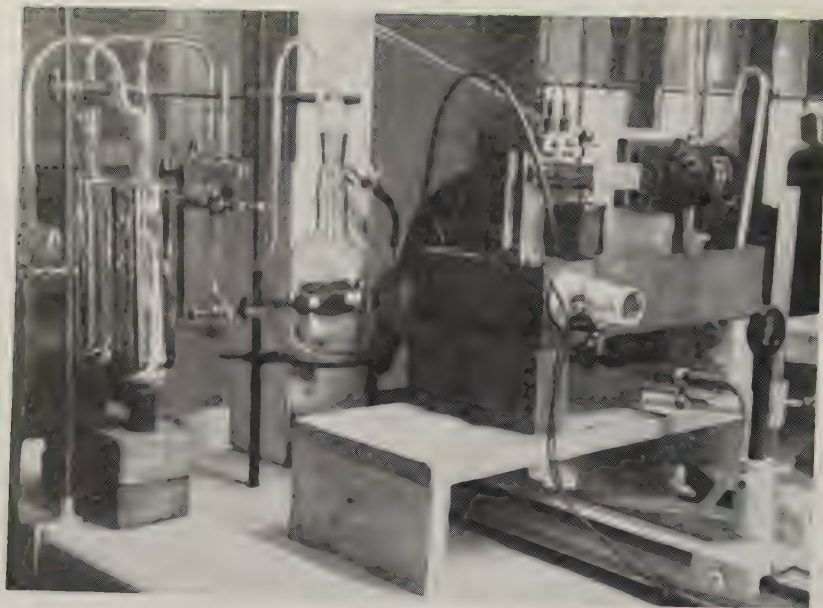
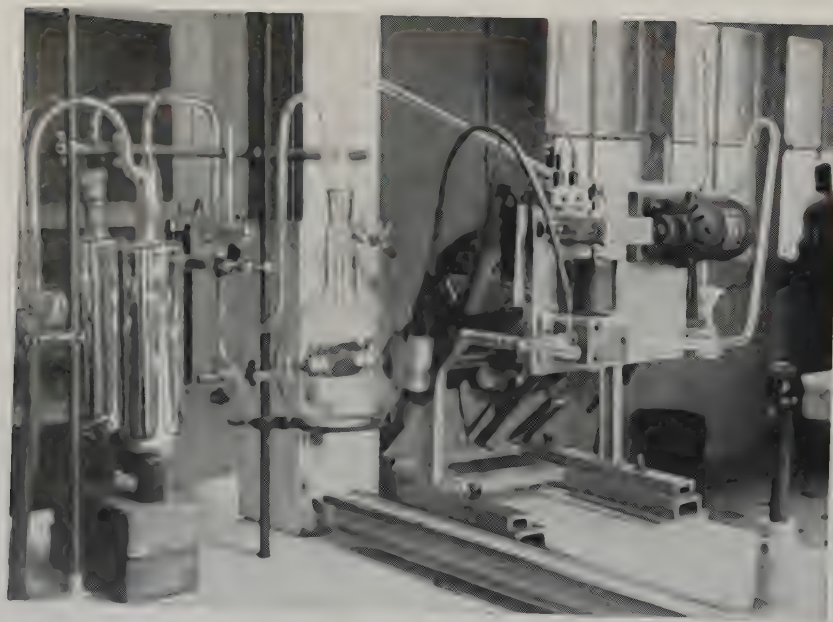


Fig. 9. — (Décomposition en vase clos) générateur d'acide azothydrique.



(d)



(d)
Clichés 1.

Étude spectroscopique de la décomposition chimiluminescente en vase clos, de l'hydrazine anhydre.

Les poses étant en général très longues (plusieurs heures), chaque spectre étudié a été encadré par deux arcs au fer de référence destinés aux mesures de longueur d'onde et enregistrés l'un au début, l'autre à la fin de chaque manipulation. Il était ainsi possible de mettre le cas échéant en évidence les déplacements accidentels des raies du spectre étudié (variations de température — modifications de la position relative des organes du spectrographe...) ou de l'arc de référence lui-même (effet Stark).

1) Pour l'ensemble de ces recherches spectroscopiques (fig. 4) nous avons utilisé une chambre à explosions

cylindrique en quartz de 15 mm de diamètre et de 15 cm de longueur. Disposée suivant l'axe optique du spectrographe, elle est terminée à ses extrémités par deux faces planes. Par l'une d'elles s'effectue l'émission du rayonnement; la seconde est argentée extérieurement ainsi que toute la surface latérale de la chambre pour utiliser au maximum la luminosité des phénomènes. On élimine le rayonnement parasite de l'étincelle d'amorçage en utilisant des électrodes latérales situées à 5 cm environ de l'axe optique.

La face de la chambre par laquelle s'effectue l'émis-

sion du rayonnement doit être maintenue en dehors du bain thermostatique. A cet effet, l'extrémité correspondante du tube en quartz traverse une membrane de catouchouc aux silicones qui assure à la fois une liaison souple et étanche. Pour maintenir l'uniformité de la température des parois de la chambre et éviter, avec l'hydrazine, les condensations sur la face ainsi isolée on conditionne la température de l'atmosphère environnante par l'intermédiaire d'un petit four disposé comme l'indique la figure 4; avec l'acide azothydrique, l'utilisation de ce four ne saurait être envisagée puisque pour éviter l'apparition éventuelle de points chauds susceptibles d'amorcer la décomposition de l'acide avant la fermeture du robinet d'admission, le bain thermostatique est utilisé comme réfrigérant à la température ordinaire.

La commande mécanique du robinet d'admission, en entraîne souvent de légers déplacements qui se communiquent à la chambre à explosions et risquent de perturber son réglage optique. Pour remédier à cet inconvénient, le réglage optique est effectué après une rotation de quelques minutes du robinet R_a et pour la position du boisseau correspondant exactement à l'étincelle.

2) Avec la chambre à explosion qui vient d'être décrite, l'appareil de la figure 7 peut être utilisé sans modifications pour l'hydrazine. Il est préférable cependant de supprimer la pipette jaugée et pour diminuer les pertes en charge de remplacer la voie supérieure de piégeage par un piège unique identique à celui de la voie aa' . En cas de pose prolongée, il est ainsi possible de passer instantanément d'un piège sur l'autre sans perturber le régime des explosions et d'assurer ainsi constamment, la protection du groupe de pompage contre la corrosion par les gaz de décomposition et le maintien d'une pression moyenne dans l'appareil inférieur, à 1 mm de mercure. Le réchauffement du piège non utilisé, permet d'y rétablir une pression d'ammoniac suffisante pour l'ouvrir et en effectuer le nettoyage sans arrêter la manipulation. (Cf. clichés 1 c, d.

Avec l'acide azothydrique, l'appareil se simplifie encore et permet aisément le maintien d'une pression résiduelle voisine de 0,3 à 0,4 mm de mercure. Le piégeage des produits de décomposition est supprimé et l'on aboutit au montage des figures 4 et 9. Le robinet de sécurité R_1 est utilisé par sa voie inférieure, pour l'établissement rapide du vide dans l'ensemble de l'appareil. Il est fermé en cours de manipulation, mais peut assurer éventuellement l'évacuation sous faible pression du gaz azothydrique (rupture de courant-suppressions accidentelles-fin de manipulation), sa voie supérieure est alors mise en liaison avec une trompe à eau; elle peut également servir de rentrée d'air.

FLAMME DE DÉCOMPOSITION STATIONNAIRE A PRESSION CONSTANTE (1 ATMOSPHERE) DE L'HYDRAZINE PLUS OU MOINS HYDRATÉE

Nous avons envisagé successivement l'analyse des produits de décomposition puis l'étude spectroscopique de cette flamme de décomposition d'hydrazine à pression constante. Pour chacun de ces problèmes, le dispositif permettant de réaliser et d'isoler la flamme de décomposition, constituait une donnée essentielle. Nous avons choisi parmi les brûleurs alors préconisés celui qui s'adaptait le mieux à nos recherches.

I. — Stabilisation expérimentale de la flamme de décomposition.

(exposé bibliographique).

A l'époque où nous abordons notre étude (15, 16, 17), un certain nombre d'expérimentateurs avaient déjà signalé la possibilité de stabiliser et d'isoler la flamme de décompo-

sition de l'hydrazine soit au débouché d'une veine laminaire gazeuse soit à la surface même du composé liquide. Ils avaient ainsi mis en évidence le premier exemple de décomposition d'un carburant préalablement à son fonctionnement comme combustible.

Technique du brûleur à vapeur d'hydrazine. — En 1951, MURRAY et HALL (18) remarquaient en effet que la flamme de diffusion de la vapeur d'hydrazine dans l'oxygène présentait un double cône. En diminuant progressivement l'arrivée d'oxygène et en isolant la flamme de l'atmosphère extérieure par un manchon de manière à ne maintenir qu'une très mince gaine de flamme de diffusion, ils réussissaient à faire apparaître la flamme de décomposition stationnaire de l'hydrazine pure ou partiellement hydratée et à la séparer nettement de la flamme de diffusion résultant de la combustion des gaz de décomposition à l'extrémité supérieure du manchon. De leur propre aveu cependant, il leur était très souvent nécessaire d'entretenir une légère arrivée d'air dans l'atmosphère environnant la flamme de décomposition pour en assurer la stabilité.

Quelques années plus tard, au cours de recherches effectuées dans notre laboratoire, G. PANNETIER et F. GUENEDEY (1) puis G. PANNETIER et R. de HARTOULARY (2) amélioraient la technique des auteurs précédents, montraient qu'il était possible de stabiliser la flamme de décomposition de la vapeur d'hydrazine plus ou moins hydratée en l'absence complète d'air ou d'oxygène et en la seule présence des gaz résultant de la décomposition de l'hydrazine. Ils mettaient finalement au point les brûleurs des figures (10 a, 11 a) dans lesquels la flamme se présentait respectivement sous l'aspect d'un V droit ou d'un cône lumineux tout à fait comparable au cône interne d'une flamme de prémélange (fig. 10 b et 11 b).

Toutes ces recherches avaient été effectuées à la pression atmosphérique. Ultérieurement, A. R. HALL et H. G. WOLFARD (19) devaient réussir à les étendre à des pressions très inférieures, de l'ordre de quelques cm de mercure.

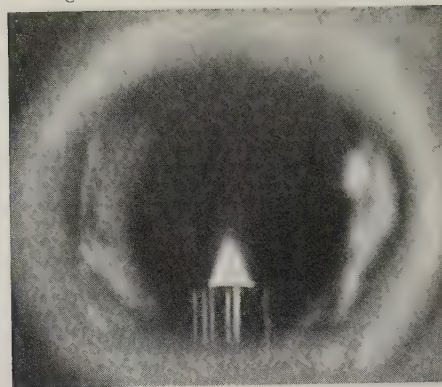
Technique du tube à hydrazine liquide. — Mais il était également possible, comme l'ont montré ADAMS et STOCKS (20), de stabiliser la flamme de décomposition à la surface même de l'hydrazine liquide et dans les conditions expérimentales très simples de la figure 12 sans que le phénomène ne se transmette d'une manière explosive à la phase liquide toute entière.

Si un tube d'un diamètre variable suivant la concentration en eau du produit utilisé est en effet rempli intégralement d'hydrazine pure, ce composé peut être enflammé en surface. Le liquide joue alors le rôle de réservoir à hydrazine; au cours de la combustion, son niveau baisse et la flamme se sépare progressivement en deux zones bien distinctes: la flamme de décomposition pure se stabilise à l'intérieur du tube et au voisinage du ménisque, sous la forme d'un disque lumineux légèrement concave recouvrant toute la surface du liquide. Les gaz chauds qui en résultent s'élèvent vers l'orifice supérieur du tube où l'hydrogène et l'ammoniac brûlent au contact de l'air en donnant une flamme de diffusion.

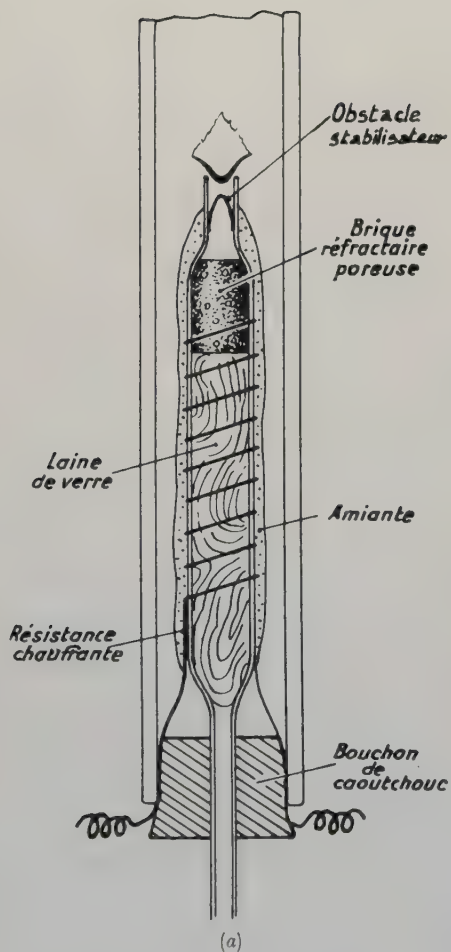
ADAMS et STOCKS avaient également étudié le comportement de ce système à des pressions très supérieures à la pression atmosphérique. Ils avaient ainsi observé l'existence d'une pression supérieure d'extinction excessivement nette, au-dessus de laquelle la flamme de décomposition stationnaire s'éteignait brusquement et ne pouvait plus être réamorcée. Peter GRAY et J. C. KAY (21) avaient repris par la suite cette étude, mis en évidence l'existence d'une pression limite inférieure et discuté l'origine de ces conditions limites en relation avec des mesures de vitesse de combustion et des considérations sur l'influence des échanges thermiques latéraux avec les parois du tube; variables avec la pression, ces échanges thermiques semblaient pouvoir expliquer l'existence de la pression supérieure d'extinction.



(b)



(b)



(a)

Fig. 10.

Technique du brûleur.

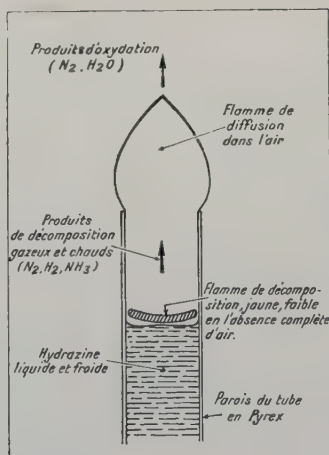
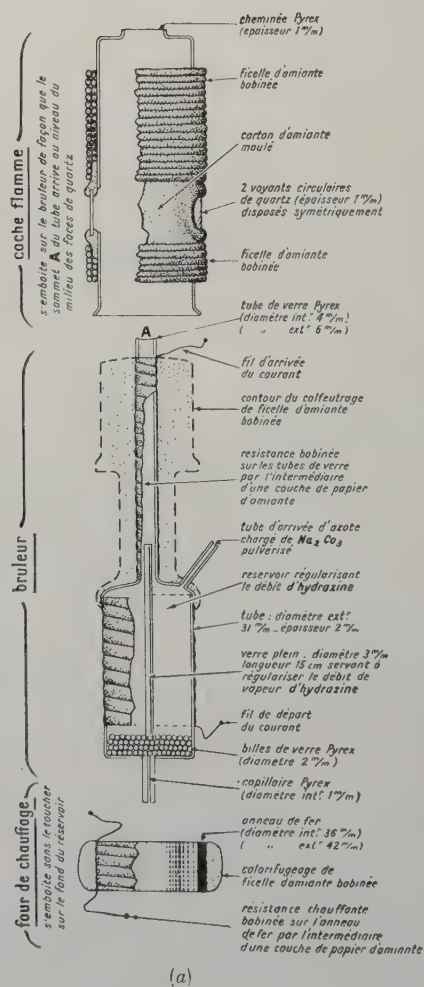


Fig. 12.

Technique du tube.



(a)

Fig. 11.

Technique du brûleur.

Stabilisation de la flamme de décomposition de l'hydrazine.

II. — Analyse des produits de décomposition.

Nous avons effectué nos analyses à partir de la flamme de décomposition de l'hydrate d'hydrazine à la pression atmosphérique et sur des volumes gazeux correspondant à la décomposition d'une molécule-gramme du composé anhydre.

Principe de la méthode. — Les produits gazeux, résultant de la décomposition stationnaire de l'hydrate d'hydrazine, contiennent tout d'abord, l'eau de dissociation de l'hydrate puis un mélange d'ammoniac, d'azote et d'hydrogène, tel que nous l'avons vérifié par une analyse immédiate préalable.

Par l'intermédiaire d'une réserve de vide (20 litres), ces produits gazeux sont aspirés à travers un circuit où ils sont successivement piégés ou stockés, pour être soumis ensuite à un dosage quantitatif.

La détermination quantitative de l'eau de dissociation de l'hydrate d'hydrazine nous permet de remonter au nombre de molécules de ce composé, effectivement utilisées au cours de l'expérience et d'effectuer ainsi un bilan précis de chaque manipulation.

Réalisation expérimentale (fig. 13). — Pour éviter toute diffusion à travers les parois des canalisations, l'appareil est réalisé entièrement en verre pyrex et éprouvé quant à l'étanchéité.

risation de l'hydrate et plus particulièrement en début de manipulation. Contrairement aux indications anciennes de CURTIUS et SCHULTZ, l'hydrate d'hydrazine apparaît en effet aujourd'hui comme une simple association moléculaire relativement facile à dissocier.

b) Les risques de décomposition thermique ou catalytique préalable de la vapeur, avant son arrivée au sommet du brûleur, y sont écartés au maximum.

La vapeur est en effet chauffée moins longtemps au-dessus de son point de rosée et à une température plus basse (120 contre 150 °C) que dans le brûleur de MURRAY et HALL. Toutes les substances susceptibles de jouer plus ou moins le rôle de catalyseur de décomposition (laine de verre, terre réfractaire poreuse, obstacle métallique) et utilisées par G. PANNETIER et F. GUEDENEY pour régulariser l'ébullition de l'hydrazine et le débit de vapeur, sont aussi radicalement éliminées.

c) Il est d'une conception expérimentale nouvelle; plus complet que le brûleur de MURRAY et HALL, plus facile à réaliser que ce brûleur et celui de G. PANNETIER et F. GUEDENEY. Il avait en outre été mis au point dans notre laboratoire.

d) La technique du tube à hydrazine liquide est apparemment plus simple que celle du brûleur mais, d'après les résultats d'ADAMS et STOCKS, elle ne semble pas pouvoir conduire aisément à une grande précision pour l'analyse des produits de décomposition. La condensation iné-

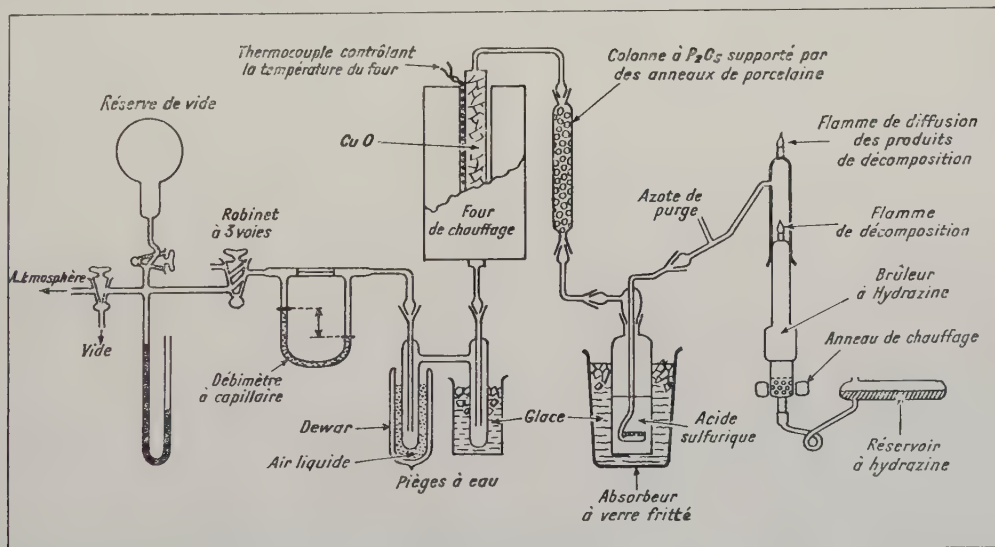


Fig. 13. — Analyse des produits de la décomposition stationnaire de l'hydrate d'hydrazine (1 atmosphère).

On y distingue deux parties principales, le brûleur et le système d'aspiration puis de piégeage des gaz de décomposition.

Le brûleur. — Parmi les différents dispositifs utilisés pour la stabilisation de la flamme de décomposition de l'hydrazine, nous avons adopté finalement le brûleur de G. PANNETIER et R. de HARTOULARY (fig. 11 a, b) pour les raisons suivantes :

a) Il permet de réaliser des débits de vapeur d'une concentration relative en hydrazine et eau invariable et identique à celle de la phase liquide qui leur donne naissance.

Le corps de chauffe dans lequel l'hydrazine passe à l'état de vapeur a en effet un volume très faible et la vaporisation s'y effectue au fur et à mesure de l'arrivée du liquide. Cette caractéristique permet d'éviter toute distillation fractionnée susceptible d'intervenir au cours de la vapo-

ritable de l'eau de dissociation de l'hydrate sur les parois plus froides du tube, est à prévoir, comme dans le cas des brûleurs d'ailleurs, mais la possibilité d'une retombée directe de cette eau saturée d'ammoniac dans le réservoir à hydrazine liquide constitue ici un facteur défavorable supplémentaire. Enfin, dans cette technique comme dans celle du brûleur, la flamme de décomposition prend toujours naissance après vaporisation en surface de l'hydrazine liquide, engendrée soit par effet thermique de la réaction de décomposition elle-même soit par chauffage extérieur; les conditions de décomposition sont par suite toujours sensiblement identiques et ne permettent pas à priori de penser à une modification quelconque du schéma final de décomposition.

Les caractéristiques du brûleur de G. PANNETIER et R. de HARTOULARY sont représentées sur la figure 11 a. La flamme de décomposition produite en A par le brûleur, est isolée de l'atmosphère extérieure par un cache

flamme à la partie supérieure duquel une ouverture permet l'évacuation des gaz de décomposition et l'entretien éventuel d'une flamme de diffusion. L'aspiration des gaz s'effectue par un ajutage latéral qui présente dans sa partie descendante, une arrivée d'azote utilisée pour la purge de l'appareil.

Le circuit d'aspiration des gaz.

Les gaz recueillis barbotent dans un absorbeur à acide sulfurique (300 cm³ — 10 N) où l'ammoniac et l'eau de dissociation sont retenus. Un tube à P₂O₅, nous indique ensuite si cette eau est bien entièrement fixée. Puis vient un tube à CuO, chauffé à 600 °C par un four électrique pour l'élimination de l'hydrogène. La vapeur d'eau en résultant, est piégée par de la glace puis par de l'air liquide.

L'azote ainsi isolé, est aspiré — par l'intermédiaire d'un débitmètre permettant le contrôle du débit gazeux — dans la réserve de vide où la pression est mesurée à l'aide d'un manomètre à mercure. L'aspiration des gaz est réglée par un robinet à 3 voies dont la mise à l'air sert lors de la purge de l'appareil.

Mode opératoire.

On purge tout d'abord l'appareil par un courant d'azote puis le chauffage du brûleur ayant atteint son régime permanent, on enflamme la vapeur à la partie supérieure du cache flamme. La flamme de décomposition seule descend à l'intérieur et vient se stabiliser à l'extrémité supérieure du brûleur. La chaleur dégagée par cette flamme suffit pour empêcher toute condensation. On coupe alors l'azote de purge et on commence l'aspiration des gaz à travers tout l'appareil. Cette aspiration, effectuée à la vitesse d'environ 1/8 de molécule à l'heure, est toujours réglée de manière à prélever une quantité de gaz inférieure à celle produite par la flamme; on contrôle ceci par l'existence d'une flamme de diffusion à l'extrémité supérieure du cache flamme. Cette précaution, entretient dans le cache flamme une légère surpression indispensable pour éviter toute entrée d'air qui amènerait la juxtaposition d'une flamme de diffusion à celle de décomposition pure. Lorsqu'on a aspiré dans la réserve de vide, une demi-molécule d'azote environ, on l'isole, on y mesure la pression, puis on purge l'appareil avec de l'azote.

Après le dosage de l'ammoniac, l'augmentation de poids du barboteur à acide sulfurique permet de déterminer la quantité d'hydrate d'hydrazine correspondant effectivement au mélange gazeux aspiré. La variation de pression observée dans la réserve de vide, fournit enfin la quantité d'azote recueillie.

III. Étude spectroscopique.

La flamme de décomposition faiblement lumineuse, obtenue en enflammant l'hydrazine liquide dans un tube, ne se prêtait guère à un enregistrement spectroscopique. Nous avons utilisé successivement pour cette étude le brûleur de G. PANNETIER et F. GUENEDEY puis celui de G. PANNETIER et R. de HARTOULARY. La meilleure flamme était obtenue avec le deuxième brûleur.

Pour permettre les observations dans l'UV nous avons utilisé avec le premier brûleur un cache flamme entièrement en quartz et avec le second brûleur un cache flamme de la figure 11 a muni de deux voyants circulaires en quartz à la hauteur de la flamme. Certaines précautions de calorifugeage ont dû être prises pour éviter les condensations. Seul un spectrographe Médium Quartz a pu être employé.

« FLAMMES ATOMIQUES » D'ACIDE AZOTHYDRIQUE ET D'HYDRAZINE

Les réactions avec émission lumineuse que l'on appelle « flammes atomiques » ou « flammes supportées par des atomes libres », s'effectuent en phase gazeuse à des pressions comprises entre 0,1 et 3 mm de mercure et en régime dynamique rapide correspondant habituellement à des débits, mesurés à la pression atmosphérique, de l'ordre de quelques litres par seconde. Elles prennent en général naissance lorsqu'on mélange, dans ces conditions, un composé approprié avec les produits actifs résultant de la dissociation plus ou moins complète d'un gaz ou d'une vapeur entraînés sous faible pression, à travers une décharge électrique haute tension. FERGUSON et BROIDA (22) ont cependant montré récemment, avec les hydrocarbures, qu'il était également possible d'exciter les flammes atomiques en utilisant une décharge haute fréquence sans électrodes. On utilise le plus souvent comme gaz actif, les produits de la dissociation de l'oxygène, l'hydrogène, l'azote ou la vapeur d'eau.

Les « flammes atomiques » ont été mises en évidence en 1911 par Lord RAYLEIGH (23) au cours d'une étude sur les réactions de quelques composés organiques et minéraux avec les produits résultant du passage de l'oxygène à travers une décharge électrique. Lord RAYLEIGH avait alors attribué les phénomènes lumineux observés à l'influence de l'ozone formée dans la décharge. Ultérieurement, BONHOEFFER et ses collaborateurs (24) entreprenaient une étude plus détaillée de ces réactions et montraient que l'on devait en attribuer l'origine à la présence d'atomes libres au sein du mélange réactionnel d'où leur nom.

Après ces travaux, des dispositifs, aux caractéristiques de chambre à réaction et de tube à décharge extrêmement variées ont été appliqués à l'étude spectroscopique des flammes atomiques. On pouvait alors retenir avec intérêt les expériences de HARTECK et KOPSCH (25), GEIB et VAIDYA (26), DIXON (27), STEWART (28), GAYDON et WOLFHARD (29) GAYDON et BROIDA (30), MOORE et ses collaborateurs (31), FERGUSON et BROIDA (22).

Pour nos recherches, principalement spectroscopiques, sur les flammes atomiques d'acide azothydrique et d'hydrazine, nous avons utilisé un dispositif simplifié inspiré des montages des trois derniers groupes de chercheurs précédents.

Réalisation expérimentale.

L'appareil est représenté schématiquement sur la figure 14. Les reproductions photographiques (clichés 2 a, b, c, d) donnent un aperçu de sa réalisation pratique.

La chambre à réaction sphérique de 500 cm³ est munie d'une fenêtre d'observation en quartz de 5 cm de diamètre, permettant les enregistrements spectroscopiques perpendiculairement au courant gazeux. Le mélange réactionnel y est effectué par l'intermédiaire de deux arrivées orthogonales ou concentriques sous des pressions comprises entre 0,5 et 1 mm de mercure, très inférieures par suite à la pression critique de 4 mm au-dessus de laquelle l'autodécomposition de la molécule N₂H devient un phénomène entretenu (cf. 2^e partie, chap. I). Dans la chambre à réaction à arrivées orthogonales, le gaz dissocié actif résultant d'une dissociation partielle par décharge électrique haute tension, arrive par la tubulure verticale à l'extrémité supérieure de laquelle un léger étranglement E empêche la propagation de la décharge électrique à l'intérieur de la chambre; l'acide azothydrique gazeux ou la vapeur d'hydrazine arrivent par la tubulure horizontale (diamètre 8 mm) et la réaction se produit entre les deux électrodes. Les produits gazeux en résultant sont ensuite entraînés en P dans les canalisations de pompage de 5 cm de diamètre, sans perte en charge, où l'on peut déterminer leur pression au moyen d'une jauge de Mac LEOD et les piéger le cas échéant à la température de

l'air liquide, soit pour protéger le groupe de pompage contre leur pouvoir corrosif, soit pour en effectuer ultérieurement l'analyse chimique quantitative.

décharge condensée; nos investigations dans ce domaine, ayant été assez restreintes, nous n'avons pas eu recours à cette technique.

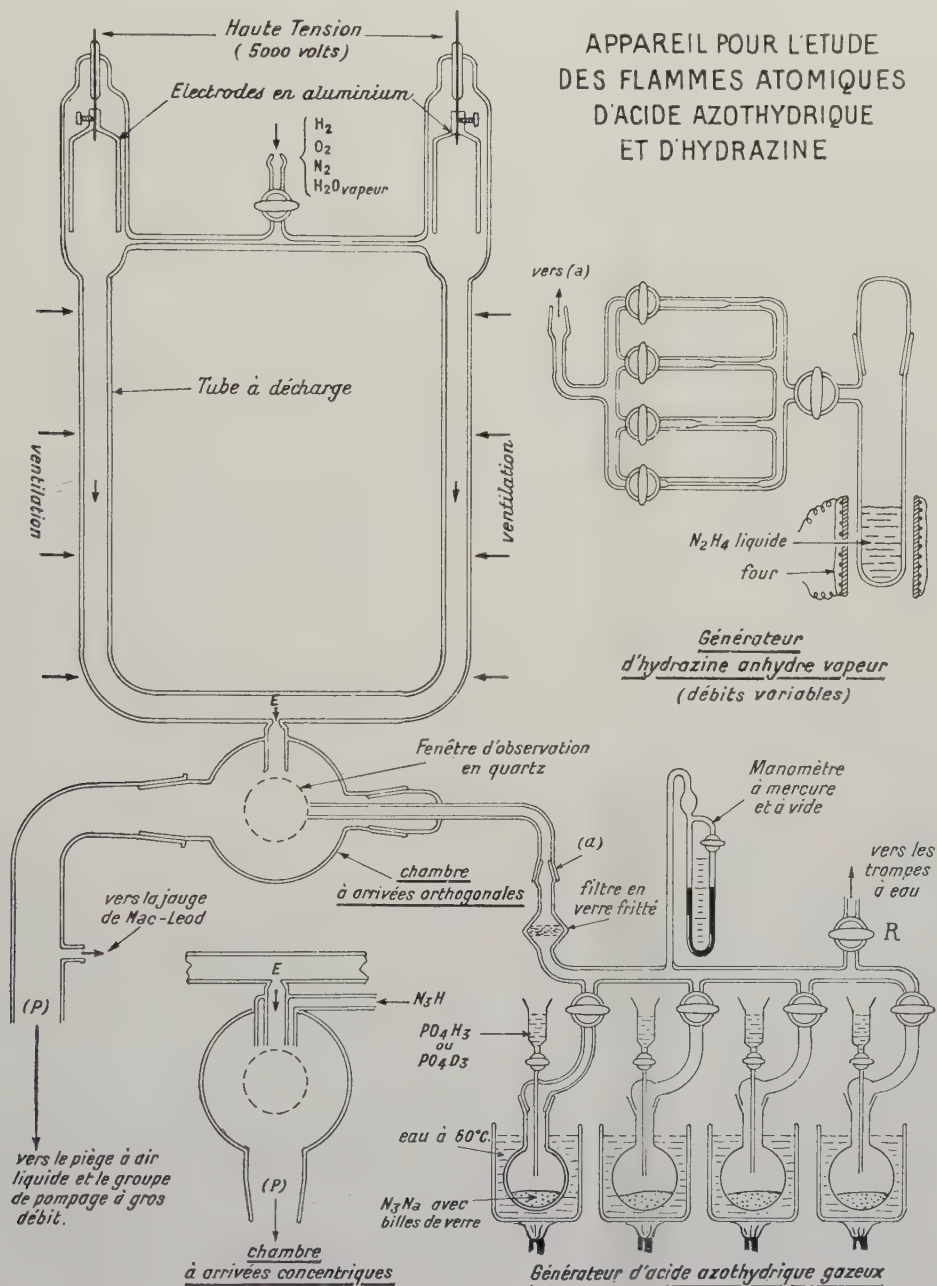


Fig. 14.

Le tube à décharge est constitué par un tube en pyrex en forme d'U de 150 cm de longueur et 17 à 20 mm de diamètre. Il est muni à ses extrémités, de deux électrodes cylindriques en aluminium à la base desquelles s'effectue l'arrivée du gaz à dissocier. Un transformateur Westinghouse, alimenté en 110 volts à travers une résistance variable, entretient une décharge de 1,5 K.V.A. sous une différence de potentiel de 5 000 volts environ. Le refroidissement du tube est assuré par une ventilation énergique.

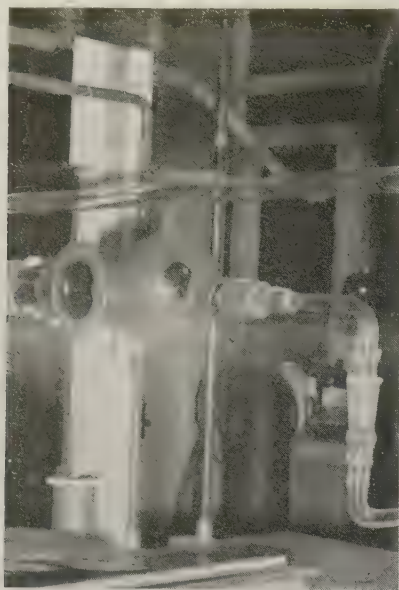
Pour l'activation de l'azote, les données bibliographiques (32) indiquent qu'il est préférable d'utiliser une

Le groupe de pompage à gros débit (600 l/mn) en aspiration libre) est constitué par un ensemble de deux pompes rotatives Edwards ISC 450 et IS 150.

Des gaz commerciaux sans purification (hydrogène, oxygène, azote) et de la vapeur d'eau distillée, sont utilisés pour la décharge. L'entraînement de la vapeur d'eau s'effectue simplement, sous l'influence du vide et d'un léger chauffage extérieur variable et thermostatisé, à partir de la phase liquide. Les débits gazeux sont contrôlés à l'aide de débitmètres ordinaires à capillaires et mercure. Les débits d'acide azothydrique et d'hydrazine ne sont pas

mesurés, mais leur stabilité peut être vérifiée aisément à chaque instant, par l'observation de la flamme.

tenir constantes les caractéristiques électriques et dynamiques déterminant la dissociation.



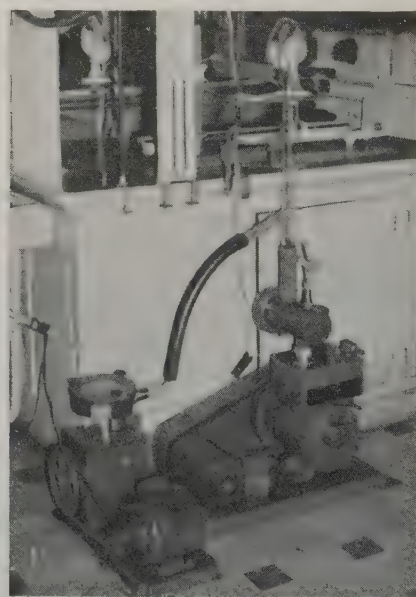
(a)
Chambre à réaction.



(b)
Chambre à réaction et tube à décharge.



(c)
Générateur d'acide azothydrique et transformateur H. T.



(d)
Groupe de pompe.

Clichés 2.

Nos principales manipulations ont été effectuées avec l'hydrogène atomique dont on peut déterminer la concentration à la sortie d'un tube à décharge à hydrogène, par des méthodes (27, 33, 34, 35, 36) utilisant l'effet thermique de la réaction de recombinaison des atomes d'hydrogène (112 Kcal/mol). Nous n'avons cependant pas envisagé l'application de ces techniques dans nos montages mais, pour permettre une comparaison éventuelle entre nos différentes expériences, nous nous sommes efforcés de main-

Pour les enregistrements spectroscopiques, il est nécessaire de recouvrir la chambre à réaction d'un enduit opaque, destiné à supprimer le rayonnement parasite — particulièrement intense avec l'hydrogène — émis par le tube à décharge. Les flammes sont en générale suffisamment étalées pour qu'on puisse utiliser directement toute l'ouverture des spectrographes Médium Quartz ou Large Quartz, sans interposition de la lentille condensatrice habituelle. Pour un grand nombre d'enregistrements, la fente

est ainsi placée très simplement, à quelques centimètres de la fenêtre d'observation en quartz. La lentille condensatrice est cependant utilisée lorsqu'il s'agit de réaliser des spectres destinés à des mesures précises de longueur d'onde ou lorsqu'on se propose d'explorer une zone déterminée de la flamme; la chaleur dégagée par la réaction, risque en effet d'avoir une influence sur les caractéristiques de la fente lorsque celle-ci se trouve placée à proximité de la fenêtre d'observation et l'enregistrement que l'on effectue alors, correspond aux émissions de la flamme toute entière.

Remarques relatives à la mise au point de cet appareillage.

Tel que nous venons de le décrire, le dispositif précédent n'a été adopté qu'après un certain nombre d'essais préliminaires à l'issue desquels nous avons pu vérifier (29), que les conditions expérimentales les plus favorables à la production des flammes atomiques d'acide azothydrique et d'hydrazine, étaient étroitement liées aux caractéristiques du groupe de pompage et du tube à décharge, c'est-à-dire, aux deux facteurs principaux susceptibles de contribuer au maintien sous faible pression, d'une concentration suffisante en atomes libres ou centres actifs du gaz dissocié, dans la zone de réaction.

La durée de vie de ces atomes libres peut être relativement grande (de l'ordre de la seconde) et permettre théoriquement de les entraîner aisément du tube à décharge où ils seront formés, dans une enceinte voisine où on les fera réagir. Cependant, leur disparition, qui s'effectue rapidement dans la zone réactionnelle — en relation avec la cinétique de la réaction de flamme atomique considérée — intervient également, comme l'ont signalé certains expérimentateurs (29, 36, 37), par recombinaison catalytique au contact des parois en pyrex qui les canalisent, avant leur participation à la réaction proprement dite.

On conçoit aisément, que dans ces conditions :

a) la vitesse de circulation, sous faible pression, des gaz dans l'appareil, autrement dit la puissance du groupe de pompage, doit être considérable.

L'expérience nous a montré, que pour pouvoir commencer à observer des flammes atomiques convenables, la puissance du groupe de pompage, en aspiration libre, ne devait guère descendre en dessous de 450 à 500 l/mn. Celle correspondante, de 600 l/mn que nous avons finalement adoptée, reste cependant très inférieure aux puissances généralement utilisées pour cette technique expérimentale et qui sont voisines de 1 500 à 2 000 l/mn en aspiration libre. Avec l'acide azothydrique employé ici à l'état pur, il nous était en effet difficile d'assurer, sans danger excessif, l'entretien des débits gazeux de ce composé nécessaires à la stabilisation des flammes atomiques réalisées avec de telles vitesses de pompage.

b) pour des grandeurs électriques données de la décharge, les caractéristiques internes du tube correspondant et de la canalisation qui en assure la liaison avec la chambre à réaction, présentent une grande importance.

Ainsi, pour diminuer au maximum les recombinaisons catalytiques susceptibles d'intervenir sur les parois de la tubulure verticale d'arrivée du gaz dissocié dans la chambre à réaction, cette tubulure doit être aussi large et aussi courte que possible. Dans notre montage définitif, elle a un diamètre voisin de 14 mm et une longueur de 25 mm environ.

Nous n'avons pas d'autre part, observé une amélioration quelconque de nos flammes, en utilisant des tubes à décharge de dimensions supérieures à celles que nous avons signalées; des tubes de 25 à 30 mm de diamètre semblent même conduire à de moins bons résultats.

Le nettoyage fréquent du tube à décharge, à l'aide d'une solution d'acide fluorhydrique diluée à 30 % et destiné à éliminer les impuretés (en provenance des électrodes d'aluminium notamment) susceptibles d'adhérer aux parois et d'avoir une influence catalytique sur la recombinaison du gaz dissocié, a été préconisé à plusieurs

reprises. Nous l'avons personnellement effectué avec une régularité toute relative car, dans le cas de l'acide azothydrique plus particulièrement, il ne nous est pas apparu d'un intérêt considérable.

DEUXIÈME PARTIE

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

I. — ÉTUDE SYSTÉMATIQUE DES CONDITIONS DE STABILITÉ DE L'ACIDE AZOTHYDRIQUE ET L'HYDRAZINE EN PHASE GAZEUSE, VIS-A-VIS DE L'ÉTINCELLE ÉLECTRIQUE.

Acide azothydrique (38).

Nous avons déjà signalé, d'un point de vue purement expérimental les expériences effectuées par KIRBY et MARSH en 1913 (7) au cours d'une étude sur la formation d'ions gazeux intervenant dans la décomposition de l'acide azothydrique. Elles ont abouti à la mise en évidence d'un seuil de décomposition explosive que les auteurs étant données les imperfections de leur dispositif expérimental n'ont pas cherché à déterminer avec précision. Considérant le caractère inhibiteur probable de leurs pressions gazeuses résiduelles et des impuretés de l'acide utilisé (eau en particulier), ils ont cependant donné la valeur maximum de 11 mm de mercure pour la pression limite inférieure de décomposition.

Seuil d'autodécomposition de l'acide azothydrique pur.

(4,5 + 0,5 mm de mercure).

Dans le cas de l'acide azothydrique pur, la décomposition se caractérise par une lueur jaune blanchâtre très vive et un bruit sec, l'une et l'autre bien caractéristiques, dès le seuil de pression.

De nombreux essais effectués dans un ballon de 100 cm³, nous permettent de donner avec une erreur inférieure à 0,5 mm, la valeur de 4,5 mm pour ce seuil de décomposition.

Il est intéressant de remarquer, dans la mesure où nous admettons pour ces expériences la possibilité d'une erreur, absolue de $\pm 0,5$ mm de mercure, que la pression seuil de décomposition explosive reste insensible à des essais successifs d'amorçage par électrodes centrales ou situées dans la partie moyenne du col de la chambre. Elle ne varie par non plus sous l'action préalable de déshydratants tels que l'anhydride phosphorique ou le perchlorate de magnésium, dont nous avons signalé précédemment les difficultés d'emploi pour ces recherches. Il semble donc que la présence de faibles traces de vapeur d'eau, susceptibles d'être associées à notre gaz azothydrique malgré les précautions prises pour sa préparation, soit sans action marquée sur sa cinétique de décomposition et n'y intervienne pas directement. Il faut une quantité d'eau relativement importante pour observer une variation du seuil de décomposition. C'est le cas de la préparation de l'acide azothydrique à partir d'acide sulfurique concentré à 98 %; la pression limite inférieure de décomposition est alors nettement plus élevée et nous avons trouvé des valeurs voisines de celles de KIRBY et MARSH.

Nous n'avons pas effectué de recherches détaillées concernant l'influence que le volume de la chambre et la température étaient susceptibles d'avoir sur la pression de décomposition de l'acide azothydrique. Cependant, de nombreuses manipulations effectuées à partir de ce composé

(voir flammes atomiques) nous laissent supposer que jusqu'à des volumes de 500 cm³ environ et des températures de 50 à 60 °C, la valeur précédente de 4,5 mm ne subit pas de diminution sensible.

Des observations identiques ont été effectuées à partir de l'acide azothydrique lourd DN₃.

Influence inhibitrice de quelques gaz diluants inertes vis-à-vis de N₃H.

Nous avons déterminé la valeur du seuil de pression partielle d'acide azothydrique correspondant à la décomposition explosive chimiluminescente en présence de pressions bien déterminées de gaz étrangers. Seule la chambre à électrodes centrales A₁ et été utilisée; les résultats sont représentés graphiquement et numériquement sur le diagramme 1 et le tableau I respectivement.

Avec l'hydrogène, les essais sont bien reproductibles avec une marge variant de 1 à 2 mm pour les pressions supérieures. Lorsque la pression augmente, la lueur accompagnant la décomposition évolue du jaune blanchâtre au jaune orangé et son intensité décroît.

Avec l'argon, les résultats sont également très reproductibles et donnent lieu aux mêmes observations que dans le cas de l'hydrogène.

TABLEAU I

Pression d'hydrogène	Pression d'HN ₃
10	13
20	19
40	27
60	33
100	40
200	52
300	61
400	68

Pression d'argon	Pression d'HN ₃
10	6
20	7
50	11
100	16
200	27
300	36
400	43
500	51

Pression d'azote	Pression d'HN
10	7
20	9
40	12
50	14
100	21
200	33
220	36
240	40
250	42
300	47
400	54

Avec l'azote, la courbe présente une tangente d'inflexion. Pour les pressions inférieures à celle de la double courbure, on peut faire les mêmes observations que dans le cas de l'hydrogène et de l'argon. Par contre, pour les pressions supérieures, les résultats sont beaucoup moins reproductibles. La lueur diminue encore nettement d'intensité et souvent ne remplit pas complètement le ballon. On observe quelquefois des retards considérables de l'ordre de une à deux secondes et enfin, pour des valeurs de la pression légèrement inférieures à celles du seuil il ne se produit pas de lueur mais un dépôt blanc sur la moitié supérieure du ballon au-dessus des électrodes. Ce dépôt

blanc avait été observé par BECKMAN et DICKINSON au cours de leurs recherches sur les produits de la décomposition photochimique de l'acide azothydrique (39); il est volatil, disparaît presque instantanément lorsqu'on fait le vide et se sublime sur les parties froides de la chambre lorsqu'on le chauffe légèrement. Son analyse chimique permet d'y mettre en évidence la présence d'ammoniac et l'absence de composés réducteurs tels que l'hydrazine. Il est vraisemblablement constitué par de l'azoture d'ammonium (cf. remarque en fin de paragraphe).

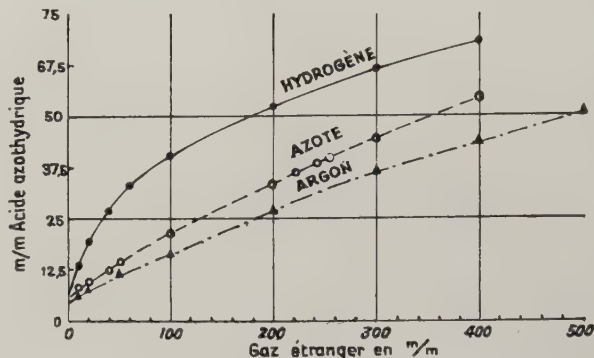


Diagramme 1.

L'hydrogène, l'azote et l'argon ont donc vis-à-vis de la décomposition de l'acide azothydrique, un caractère franchement inhibiteur et repoussent considérablement le seuil de pression à partir duquel une simple étincelle, même très brève, provoque la décomposition brutale de tout l'acide azothydrique. Bien que l'allure générale des courbes du diagramme précédent, soit la même dans les trois cas, les valeurs sont très différentes. L'effet de l'hydrogène est le plus marqué des trois, particulièrement pour des pressions totales inférieures à 250 mm de Hg et c'est ce gaz qui est pratiquement à préconiser pour entraîner avec le moins de risques possibles l'acide azothydrique. Il est à remarquer qu'à partir des pressions élevées, les courbes semblent devenir parallèles; si l'on admet la linéarité de leur extrapolation jusqu'à des valeurs correspondant à des pressions totales d'acide azothydrique et d'inhibiteur égales à la pression atmosphérique, on constate par exemple que l'on peut entraîner sans danger à cette pression et par l'hydrogène, jusqu'à 1/7 d'atmosphère de pression partielle d'acide azothydrique.

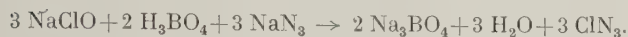
Remarque : Profitons de ces observations pour remarquer que l'apparition d'un dépôt blanc aux caractéristiques identiques, a été régulièrement observé au cours de nos recherches sur l'acide azothydrique, soit dans les chambres à réaction elles-mêmes soit dans les canalisations d'aspiration en cas de manipulation en régime dynamique, lorsque des conditions expérimentales défectueuses ne permettaient pas une dissociation complète de la molécule N₃H en ses éléments. Nous pouvons en particulier en signaler la formation :

a) au voisinage des électrodes latérales de la chambre à explosions cylindrique utilisée pour les enregistrements spectroscopiques de la décomposition explosive de NH₃ (fig. 4), pour une rotation relativement rapide du robinet d'admission R_a. Il en résulte une évacuation imparfaite de la chambre entre deux décompositions successives et le maintien d'une pression résiduelle gazeuse, à propriétés inhibitrices non négligeables;

b) dans les canalisations d'évacuation à la pression atmosphérique, des gaz résultant de la réaction de flamme atomique N₃H/H réalisée dans une chambre trop volumineuse pour la vitesse de pompage utilisée.

Étude de l'azoture de chlore et du bioxyde de chlore.

L'azoture chlore a été préparé par action d'hypochlorite de sodium sur un mélange intime d'acide borique H_3BO_3 et d'azoture de sodium (40).



Le bioxyde de chlore a été préparé par action d'acide sulfurique concentré sur du chlorate de potassium.

Dans les deux cas, on a employé le même dispositif que pour l'acide azothydrique. La phase solide étant placée dans le ballon B sous vide, on introduit la phase liquide par le tube plongeur. Une difficulté expérimentale a cependant surgi aussitôt. L'azoture et le bioxyde de chlore attaquent le mercure du manomètre et mettent celui-ci hors d'usage instantanément. Il a été nécessaire de le protéger par un piston d'acide sulfurique concentré. Dans ces conditions, le manomètre fonctionne correctement et la seule précaution à prendre consiste à n'admettre ou évacuer les gaz que lentement pour conserver l'intégrité du piston.

L'azoture de chlore se décompose avec une lueur bleue très vive et, semble-t-il, à toute pression. Il est en effet impossible de déterminer une valeur pour le seuil de pression car, lorsque la pression diminue trop, la lueur de la décomposition devient indiscernable de la lueur due au passage de l'étincelle dans un gaz à faible pression.

Le bioxyde de chlore se décompose avec une lueur rose très faible qui diminue d'intensité avec la pression et ce gaz donne lieu aux mêmes observations que l'azoture de chlore; pour une pression de 3 mm de mercure, la lueur de la décomposition devient indiscernable de la lueur due au passage de l'étincelle dans un gaz à faible pression.

Hydrazine.

La nature endothermique de l'hydrazine était déjà connue depuis plusieurs années en 1939 et l'on savait notamment que des décompositions dangereuses étaient susceptibles de se produire, lorsqu'on cherchait à préparer ce composé à l'état anhydre. On doit cependant attribuer à BAMFORD, le fait d'avoir démontré à cette époque, que la vapeur d'hydrazine peut se décomposer de manière explosive sous l'influence de l'étincelle électrique.

BAMFORD (13) effectua ses expériences à la température sensiblement constante de 100 °C et à partir d'une hydrazine concentrée, caractérisée par un point d'ébullition de 113 °C. Il signala que ce phénomène s'accompagnait d'une flamme jaune et qu'il était caractérisé par un seul inférieur de décomposition. Cette limite inférieure de décomposition, lui apparaissant influencée par des effets de parois, il en détermina la valeur dans deux chambres cylindriques en pyrex, de 10 cm de longueur puis 30 et 15 mm de diamètre. Il obtint respectivement les pressions de 35 et 50 mm de mercure mais ne signala pas l'influence que la température était susceptible d'avoir sur ces résultats. Il montra enfin, que ce seuil de pression pouvait être élevé jusqu'à 90 mm en présence de 95 mm d'azote ou 57 mm d'ammoniac, mais n'envisagea pas l'étude systématique du pouvoir inhibiteur de ces deux gaz.

En 1949, cette étude fut reprise par Frank E. SCOTT, John J. BURNS et Bernard LEWIS (10) qui situèrent alors la pression limite inférieure de décomposition à 12 mm de mercure dans une chambre cylindrique en pyrex de 27 mm de diamètre. Ce résultat fut obtenu en soumettant à l'étincelle électrique, des pressions croissantes de vapeur d'hydrazine, réalisées par évaporation d'échantillons liquides de poids sensiblement constants (voir tableau II) dans une chambre préalablement vidée et à des températures croissantes. La pression limite précédente correspondait ainsi à une température de 29 °C. Ces auteurs montrèrent d'autre part que pour des mélanges à la pression atmosphérique, d'hydrazine avec des gaz diluants tels que la vapeur d'eau, l'hélium, l'azote et l'heptane, les essais étant effec-

tués entre 90 et 140 °C, il était possible de repousser le seuil inférieur de décomposition à des valeurs très supérieures à celle du produit pur et respectivement voisines de 235, 281, 288, et 647 mm de mercure.

TABLEAU II

Poids de l'échantillon	Température du bain °C	Pression d'hydrazine avant l'étincelle	Essai à l'étincelle
0,0135	22	6	—
0,0145	25	7	—
0,0152	27	8	—
0,0153	29	12	+
0,0144	35	16	+
0,0141	39	22	+
0,0153	58	52	+
0,0149	70	84	+
0,0149	80	86	+
0,0150	98,5	97	+

Ces deux séries de recherches, de BAMFORD puis Frank E. SCOTT, avaient été effectuées à partir de l'étincelle électrique fournie par une bobine d'induction.

Signalons enfin le brevet français beaucoup plus récent, publié le 18 novembre 1955 (41) par l'Olin Ind. Inc., dont le texte, à l'énoncé d'une nouvelle technique de préparation de l'hydrazine anhydre, donnait quelques valeurs des pourcentages de certains hydrocarbures qu'il fallait utiliser à la pression atmosphérique, pour inhiber totalement la propagation de la décomposition de la vapeur d'hydrazine. C'est ainsi que dans le cas du *n*-heptane, il fixait à 13,0 % le pourcentage minimum de pression partielle de cet hydrocarbure qu'il fallait ajouter à la vapeur d'hydrazine pour arriver à ce résultat.

Lorsque nous avons entrepris nos recherches personnelles sur l'hydrazine (42) les travaux qui viennent d'être considérés constituaient les seules données expérimentales susceptibles de conduire à l'établissement de quelques règles de sécurité contre les dangers présentés par la manipulation de ce composé anhydre en phase gazeuse. Les valeurs expérimentales que l'on pouvait en déduire pour la vapeur pure oscillaient cependant du simple au triple dans des chambres à explosions aux caractéristiques pourtant sensiblement identiques. Il est vrai que dans leurs déterminations, Frank E. SCOTT ne tenaient pas compte de la température, dont l'influence sur le seuil de décomposition ne pouvait cependant pas être négligée *a priori*; leur technique expérimentale les obligeait au contraire à utiliser les variations de ce facteur pour la réalisation précise de pressions de vapeurs variées d'hydrazine. Si on trouvait d'autre part dans le mémoire de Frank E. SCOTT ou le brevet de l'Olin Ind. Inc., la limite de concentration à la pression atmosphérique, en dessous de laquelle une autodécomposition préalablement amorcée cesse de se propager dans un mélange d'hydrazine et d'heptane par exemple, on ne savait pas si cette limite demeurerait la même en dessous de la pression atmosphérique. Il n'existait en outre aucune donnée sur les limites d'autodécomposition de mélanges d'hydrazine avec l'hydrogène, l'argon ou certains hydrocarbures; enfin, dans le texte du brevet précité, il n'y avait aucune considération sur le processus expérimental utilisé pour la détermination des quelques conditions limites qui y étaient indiquées.

Il importait donc de reconsidérer ces recherches et d'en étendre les observations à de nouveaux inhibiteurs peut être plus efficaces, dans des domaines de pression plus étendus.

Seuil d'autodécomposition de l'hydrazine pure.

Nos premières expériences ont été effectuées à partir d'un produit titrant 98 % en poids du composé N_2H_4 pur. Au cours de manipulations ultérieures avec un composé titrant 99,4 % nous avons cependant été amenés à véri-

fier que l'influence de ces 2 % d'eau résiduelle était négligeable; elle n'entraînait jamais une élévation du seuil supérieure à 1 mm et restait le plus souvent dans la moyenne de $\pm 0,5$ mm d'erreur admise pour ces expériences.

Une chambre à explosion en pyrex de 250 cm³ a été utilisée. Nous y avons expérimenté successivement l'amorçage par étincelle centrale ou localisée dans le col du ballon, d'un diamètre de 15 mm, sans observer de variation sensible du seuil de décomposition et pouvoir ainsi confirmer l'influence très marquée des effets de parois signalée par BAMFORD.

Nous avons ainsi pu établir avec une grande reproductibilité, que la valeur de la pression en dessous de laquelle la conséquence de l'amorçage n'est plus une décomposition brutale et lumineuse, augmente régulièrement avec la température jusqu'à atteindre 42 mm à 100 °C, valeur légèrement inférieure au double de la pression correspondant à ce même seuil à la température de 37 °C. Les résultats numériques sont groupés dans le tableau III et représentés graphiquement sur le diagramme 2 avec, à titre de comparaison, les points S et B correspondant aux déterminations de F. E. SCOTT et BAMFORD respectivement.

TABLEAU III

Variation du seuil inférieur de décomposition de la vapeur d'hydrazine avec la température.

Température °C	37	45	55	60	65	75	80	90	96	100
Pres. seuil N ₂ H ₄ (98 à 99,4 %) à $\pm 0,5$ mm Hg.....	24	27	29	31	32	35	37	40	41	42

En augmentant progressivement la température du thermostat de façon à n'admettre dans A, qu'une tension de vapeur égale, à la tension de vapeur saturante à la température de l'expérience, nous avons tout d'abord observé que jusqu'à 36 °C (où la tension de vapeur du produit utilisé est de 23,8 mm de mercure) il n'y a pas propagation de l'autodécomposition de la phase vapeur. Jusqu'à cette température et bien entendu en l'absence totale d'air, on peut faire éclater une étincelle dans la phase vapeur, en présence ou non de la phase liquide, sans qu'il s'en suive un phénomène brutal. Par contre à 37 °C, la même étincelle décompose totalement avec une luminescence jaune orangé caractéristique, toute la phase vapeur sans affecter apparemment la phase liquide. Ce phénomène est parfaitement reproductible.

L'influence de la température sur le seuil de décomposition explosive de l'hydrazine, sans être considérable, n'en est donc pas moins très sensible. Ce facteur, auquel BAMFORD et Frank E. SCOTT ne semblent pas avoir attribué une quelconque importance, doit ainsi accompagner normalement tout résultat expérimental dans ce domaine, au même titre que les caractéristiques de la chambre à explosion et de l'étincelle.

Sa considération ne suffit pas malgré tout à justifier l'écart existant entre nos résultats personnels et ceux de Frank E. SCOTT... Ces auteurs situent en effet un seuil de décomposition de l'hydrazine anhydre à 29 °C, voisin de 12 mm de mercure, c'est-à-dire (diagramme 2) dans un domaine où nous observons précisément une stabilité parfaite de ce composé vis-à-vis de notre étincelle même pour des pressions maxima égales aux tensions de vapeur correspondantes. Cet écart ne semble pas d'autre part pouvoir être attribué à l'incidence des caractéristiques des chambres à explosions et des étincelles. BAMFORD et SCOTT paraissent en effet avoir opéré dans des conditions expérimentales sensiblement identiques et la valeur de 35 mm signalée par BAMFORD, « au voisinage » de 100 °C est relativement proche de nos valeurs « au voisinage » de cette même température.

On est ainsi amené à mettre cette différence sur le compte du degré de pureté du produit utilisé. L'expérience nous a personnellement montré que l'influence de 2 % d'eau était négligeable. Frank E. SCOTT..., eux-mêmes ont étudié à deux pressions différentes le rôle d'extinction de la vapeur d'eau : à 265 mm de mercure (100 °C), il y a décomposition brutale du mélange des deux gaz pour plus de 96 mm d'hydrazine et à 790 mm (133 °C), il en est de même pour plus de 242 mm d'hydrazine anhydre. Ces deux points définissent une droite dans le diagramme : seuil de pression partielle d'autodécomposition de l'hydrazine en fonction de la pression partielle d'eau ajoutée. Si l'on suppose qu'entre 100 et 130 °C, l'influence de la température sur le seuil de décomposition de l'hydrazine en présence de vapeur d'eau n'est pas considérable, on peut admettre sans trop de risques d'erreur que la droite parallèle à cette dernière menée par le point du même diagramme

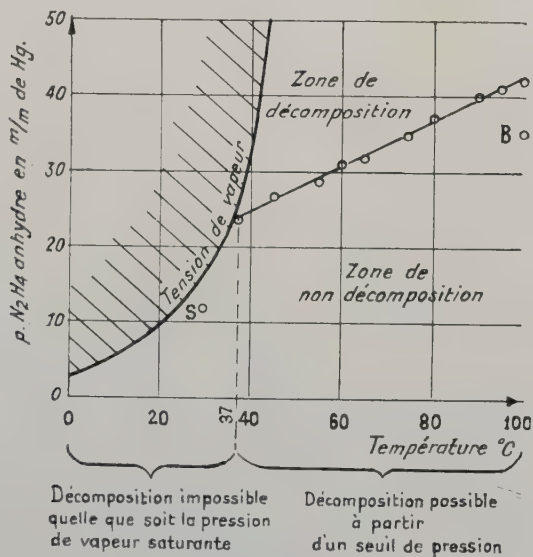


Diagramme 2.

Ce même seuil d'autodécomposition, a été ensuite déterminé à diverses températures, comprises entre 37 et 100 °C; cette limite supérieure de température nous étant imposée par l'utilisation d'un thermostat à eau. Avant chaque série d'essais, relatifs à une température bien déterminée, nous nous sommes assurés qu'aucune décomposition thermique ou catalytique quelconque de la vapeur, susceptible de prendre naissance dans la chambre sous l'effet de la température ou d'une impureté accidentelle, ne pouvait perturber nos mesures; la stabilité de la pression de vapeur d'hydrazine, observée en moyenne pendant 5 mn, a été utilisée comme critère à cet effet.

$$p_{H_2O} = \frac{42 \times 2}{100} \quad \text{et} \quad p_{N_2H_4} = \frac{42 \times 98}{100}$$

et qui coupe l'axe des ordonnées au point $p_{N_2H_4} = 41$ mm, définit à 100 °C le seuil d'autodécomposition de l'hydrazine rigoureusement anhydre. La différence est réellement minime et confirme nos observations expérimentales. L'intervention de la vapeur d'eau ne saurait donc justifier à elle seule le résultat de F. E. SCOTT. Il se peut par suite que des traces d'air aient été introduites en même temps que l'hydrazine dans les expériences de Frank E. SCOTT... à l'intérieur de leur tube à essai. Ceci facilit-

terait l'inflammation des vapeurs d'hydrazine à plus basse pression par suite d'une combustion partielle se superposant au phénomène de décomposition lumineuse.

Effet inhibiteur de quelques gaz argon, azote, hydrogène, butane.

Les conditions expérimentales relatives, à la concentration des produits utilisés, aux caractéristiques de la chambre à explosion et à la position de l'étincelle d'amorçage, sont les mêmes que pour les recherches sur la vapeur pure et entraînent des remarques identiques vis-à-vis de leur influence sur les seuils d'inhibition de la décomposition explosive du composé N_2H_4 en présence d'un gaz diluant.

Lorsqu'on ajoute à la vapeur d'hydrazine anhydre un gaz étranger, la pression partielle au-dessus de laquelle l'autodécomposition brutale induite par l'étincelle se produit, augmente et cela d'autant plus que la pression partielle du gaz d'accompagnement est elle-même plus élevée.

Nous avons rassemblé dans le tableau IV et les diagrammes 3 et 4 les résultats obtenus avec l'argon, l'azote et l'hydrogène à la température uniforme de 90 °C puis avec le butane à la température uniforme de 100 °C. Le dernier point des courbes avec l'hydrogène (signalé par un astérisque dans le tableau IV) a été effectué indépendamment des précédents, à cette dernière température. Tous les gaz employés comme inhibiteurs sont des gaz commerciaux utilisés sans purification. Seul le butane a été débarrassé de ses impuretés éthyléniques par barbotage dans de l'acide sulfurique concentré et froid.

Dans le diagramme 3 ont été portées en abscisses, les pressions partielles du gaz étranger introduit et en ordonnées, celles de l'hydrazine anhydre utilisée. Chaque courbe sépare le plan en deux régions : la région supérieure correspond à des mélanges brutalement décomposables par l'intervention de l'étincelle électrique, la région inférieure est le domaine des mélanges stables, à la restriction près de l'espace étroit où éclate l'étincelle (un passage prolongé de l'étincelle pourrait alors entraîner une décomposition lente hétérogène et sans chimiluminescence de la phase gazeuse).

Le diagramme 4 est une autre présentation du diagramme 3 ; c'est la pression totale du mélange qui est portée en ordonnées et la pression partielle de l'hydrazine dans le mélange en abscisses.

Nous n'avons pas effectué comme pour la vapeur pure l'étude systématique de l'influence de la température. Tous ces diagrammes ont été établis aux températures bien déterminées que nous avons indiquées. Quelques expériences, effectuées à des températures plus faibles puis à 100 °C pour l'azote, l'argon et l'hydrogène, ayant donné sensiblement les mêmes résultats, on peut cependant admettre qu'ils demeurent valables à des températures avoisinantes où ils ne peuvent être limités que par les tensions de vapeur de l'hydrazine.

Conformément à ces observations et aux remarques que nous avons été amenés à faire avec l'hydrazine pure, au sujet des expériences de BAMFORD et F. E. SCOTT..., il est intéressant de remarquer que la donnée de BAMFORD — 95 mm d'azote représentant la pression minimum d'inhibition de 90 mm d'hydrazine au voisinage de 100 °C — s'intègre d'une manière très satisfaisante dans nos diagrammes. Nous avons par suite tracé en pointillés dans le diagramme 4, le début de la courbe correspondant à l'ammoniac que l'on peut déduire sans trop de risques d'erreur du point ($p_{N_2H_4} = 90$ mm, $p_{NH_3} = 57$ mm) extrait des résultats de ce même expérimentateur et de l'allure générale des autres courbes. Le point limite que Frank E. SCOTT, etc. signalent, par contre, avec l'azote à une pression totale de 745 mm et une pression partielle d'hydrazine de 286 mm, se situe plus nettement en dehors de notre courbe. Il est vrai que ces auteurs opéraient pour ces expériences avec des caractéristiques de chambre à explosion et d'étincelle d'amorçage très différentes des nôtres et de celles de BAMFORD.

De l'observation du tableau IV et des diagrammes 3 et 4 précédents il résulte immédiatement que le butane, seul carbure saturé gazeux considéré ici, puis l'hydrogène l'azote et l'argon peuvent être successivement préconisés pour inhiber efficacement la flamme de décomposition de l'hydrazine anhydre dans les conditions de pression partielles correspondant aux zones de non décomposition des diagrammes précités. Classés, tels que nous venons de les nommer, par ordre de pouvoirs inhibiteurs décroissants, il importe cependant de remarquer que le butane en particulier et l'hydrogène, se distinguent très nettement à ce point de vue des corps simples suivants (azote et argon).

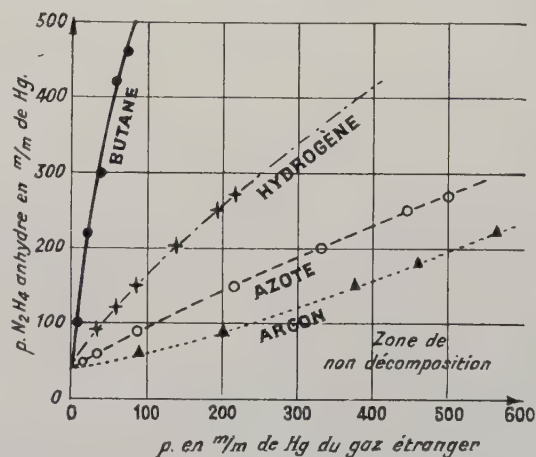


Diagramme 3.

Pour exprimer avec plus de précision ces quelques observations nous pouvons très facilement comparer entre

TABLEAU IV

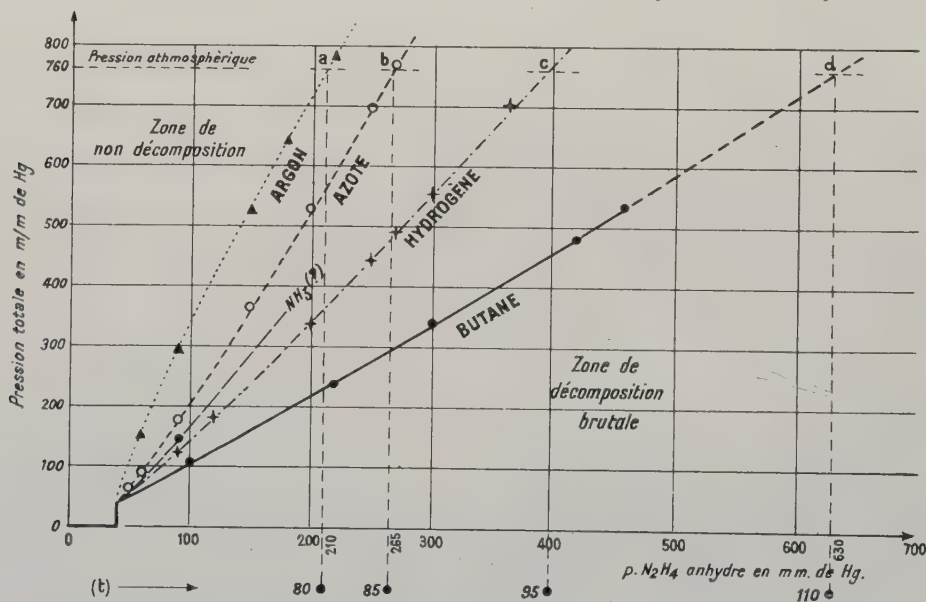
Mélanges gazeux (hydrazine, inhibiteur) aux conditions limites inférieures de stabilité. Pressions exprimées en mm de mercure.

Avec l'argon (90 °C)			Avec N ₂ (90 °C)			Avec H ₂ (90 °C)			Avec le butane (100 °C)		
pN ₂ H ₄	p-Argon	p tot.	pN ₂ H ₄	pN ₂	p tot.	pN ₂ H ₄	pH ₂	p tot.	pN ₂ H ₄	pC ₄ H ₁₀	p tot.
40	0	40	40	0	40	40	0	40	42	0	42
60		150	50	16	66	90	35	125	100	10	110
90	202	292	60	34	94	120	60	180	220	20	240
150	376	526	90	89	179	150	88	238	300	40	340
180	460	640	150	216	366	200	140	340	420	60	480
220	564	784	200	332	532	250	197	444	460	75	535
			250	448	698	270	220	490			
			270	500	770	300	255	555			
						365 (*)	335	700			

eux les pouvoirs inhibiteurs des différents gaz précédents en nous basant sur la valeur du pourcentage minimum qu'il faut utiliser, avec chacun d'eux, pour une pression totale d'une atmosphère par exemple, pour paralyser la décomposition de l'hydrazine. Les courbes représentatives des conditions de pressions limites caractérisant ces propriétés inhibitrices, étant en effet approximativement des droites, pour les pressions d'hydrazine supérieures à 100 mm de mercure tout au moins, passant en général après extrapolation à proximité de l'origine du diagramme 4, les pourcentages précédents ne varient pas d'une manière considérable avec la pression et peuvent être utilisés comme valeurs de références, spécifiques à chaque inhibiteur, pour en permettre la comparaison. Ces valeurs de référence présentent en outre l'intérêt de correspondre pour chacun des inhibiteurs précédents, à une valeur maximum du pourcentage minimum d'inhibiteur à utiliser — considéré comme fonction de la pression — et d'assurer par suite en cas de leur application éventuelle à la réalisation de mélanges (hydrazine-inhibiteur) à des pressions inférieures à la pression atmosphérique, le maintien de conditions parfaites de stabilité. Le résultat de cette comparaison numérique est indiqué dans le tableau V suivant :

TABLEAU V

Argon	Azote	Hydrogène	Butane
71,9 %	64,8 %	45,9 %	17,3 %



(t) : température en °C de la pression de vapeur saturante d'hydrazine correspondante.

Pour introduire dans ce tableau, la valeur correspondant au butane, la linéarité parfaite des courbes pour les pressions supérieures, nous a permis d'extrapoler sans risque d'erreur le diagramme relatif à ce gaz jusqu'à la pression atmosphérique. La réalisation de la pression de vapeur d'hydrazine correspondant à cette pression totale nécessitait en effet avec le butane une température voisine de 100 °C que nous ne pouvions atteindre avec notre thermostat à eau.

Considérations sur les recherches ultérieures
de G. PANNETIER et M. BULTINGAIRE-LABORDE (43).

En accord avec les expériences de F. E. SCOTT... sur l'heptane normal (par rapport à notre courbe précédente

sur le butane, le seul point limite caractérisé par ces auteurs à

$$p_{N_2H_4} = 600 \text{ mm} \quad \text{et} \quad p_{C_7H_{16}} = 105 \text{ mm}$$

se situe dans la zone de décomposition brutale) et les données succinctes du brevet de l'Olin Ind. Inc., relatives à des mélanges à la pression atmosphérique, les diagrammes précédents permettaient de prévoir pour les hydrocarbures un pouvoir inhibiteur largement supérieur à celui des corps simples tels que l'hydrogène l'azote et l'argon.

N'ayant personnellement envisagé avec précision et à toutes pressions que le pouvoir inhibiteur du butane, il apparaissait là une lacune à combler. C'est la raison pour laquelle, G. PANNETIER et M. BULTINGAIRE-LABORDE poursuivant ultérieurement, à notre laboratoire, des recherches identiques aux précédentes, avec pour objectif initial de vérifier les conditions de sécurité dans lesquelles opéraient les techniques les plus récentes de préparation de l'hydrazine anhydre abordaient l'étude expérimentale du pouvoir inhibiteur des hydrocarbures, liquides à la température ordinaire, aussi bien à la pression atmosphérique qu'à des pressions très inférieures. Ils effectuaient leurs premières recherches dans le cas de l'hexane et de l'heptane normaux puis étendaient ensuite leurs observations aux hydrocarbures aromatiques, au benzène notamment et à ses homologues supérieurs en chaîne, toluène et xylène. Enfin la littérature récente ayant indiqué des essais de déshydratation d'hydrazine par distillation

de l'hydrate avec de l'aniline et en présence d'un gaz inerte (44), mettant à profit la formation probable d'un azéotrope entre ce composé et l'eau, ils envisageaient en dernier lieu la stabilité des mélanges hydrazine-aniline en phase vapeur, afin de savoir si la seule présence d'aniline dans le mélange vapeur ne suffisait pas à le situer dans le domaine de sécurité.

Pour assurer l'unité de cette partie de notre exposé et nous permettre d'énoncer finalement quelques conclusions plus générales, il nous a semblé intéressant de résumer brièvement ici, les résultats auxquels les recherches que nous venons de signaler ont permis d'aboutir. Nous indiquons sur le diagramme 5, les courbes de « limites d'inflammabilité » relatives aux inhibiteurs liquides benzène, toluène xylène, hexane. Elles sont ici d'une linéarité beaucoup plus

rigoureuse qu'avec les inhibiteurs précédents, passent très près de l'origine et les limites d'inflammabilité qui en résultent sont pratiquement indépendantes de la pression, ce qu'il est intéressant de remarquer.

noyau; c'est une constatation de même nature qu'il faut faire avec les carbures saturés où le pouvoir inhibiteur croît avec le nombre d'atomes de carbones contenus dans la chaîne.

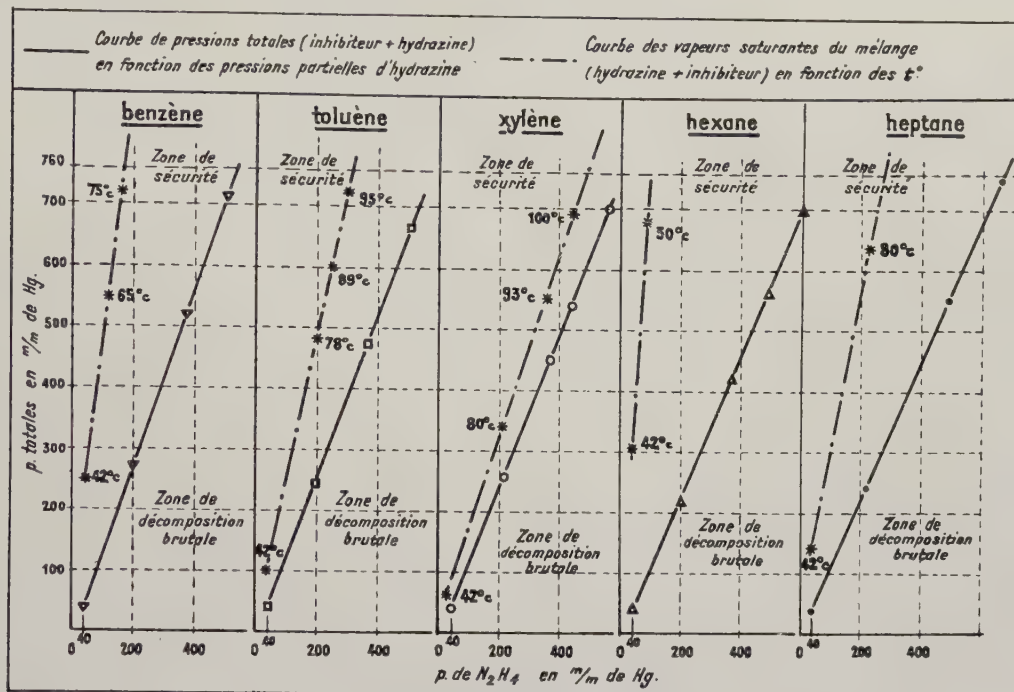


Diagramme 5.

A l'appui de ces nouvelles données nous pouvons ainsi compléter la classification précédente du tableau V et établir pour l'ensemble des inhibiteurs considérés le tableau VI correspondant suivant :

Le mécanisme d'inhibition qui correspond à l'aniline est certainement beaucoup plus complexe qu'avec les hydrocarbures aromatiques ou aliphatiques ou qu'avec les corps simples comme l'hydrogène. Ceci est sans doute à rappor-

TABLEAU VI

Argon	Azote	Hydrogène	Benzène	Toluène	Xylène	Butane	Hexane	Heptane
71,9 %	64,8 %	45,9 %	27,9 %	24,0 %	20,0 %	17,3 %	12,8 %	11,9 %

Avec l'aniline, le pourcentage qu'il faut dépasser pour inhiber la propagation de la décomposition dépend nettement de la pression totale du mélange binaire et augmente avec elle. Ce composé ne peut donc être introduit dans le tableau VI.

Remarques générales.

Nous constatons ainsi contrairement à ce qui est écrit dans le texte du brevet précédent (41) et bien que les hydrocarbures aromatiques soient de moins bons inhibiteurs que les carbures saturés, qu'ils arrêtent également et de façon fort convenable la propagation de la décomposition de l'hydrazine, se comportant même beaucoup mieux que les corps simples argon, azote et hydrogène que nous avons personnellement étudiés.

Avec les hydrocarbures, considérés dans le cadre de leurs familles respectives, aliphatiques saturés ou aromatiques, le pouvoir inhibiteur est d'autant plus marqué que la masse moléculaire est plus grande. Si on compare en effet entre eux le benzène le toluène et le xylène, le pouvoir inhibiteur augmente avec la charge latérale prise par le

cher sans qu'on y voit un lien très sûr, du fait que l'aniline est le seul de la liste des inhibiteurs ci-dessus à être partiellement miscible avec l'hydrazine.

Rappelons enfin, puisque les expériences de G. PANNETIER et M. BULTINGAIRE-LABORDE sont venues confirmer ces vues, que les limites inférieures d'inflammabilité de l'hydrazine en présence des inhibiteurs variés que nous venons de considérer, sont pratiquement insensibles à la température et demeurent valables au voisinage de 90 °C par exemple avec une latitude de ± 25 à 30 °C.

II. — ANALYSE DES PRODUITS DE DÉCOMPOSITION DE L'HYDRAZINE.

La connaissance du schéma global d'une réaction complexe, telle que la décomposition chimiluminescente de l'hydrazine, est un facteur important nécessaire en particulier à l'examen d'un grand nombre de problèmes essentiels de cinétique chimique.

A partir de la flamme de décomposition à pression constante de l'hydrazine, la détermination expérimentale de ce facteur avait déjà donné lieu à quelques recherches

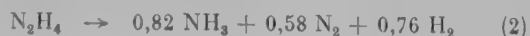
en 1957. Opérant à la pression atmosphérique avec l'hydrate d'hydrazine et le brûleur qu'ils avaient personnellement mis au point, MURRAY et HALL (18) au cours de travaux que nous avons déjà eu l'occasion de signaler, admettaient pour équation type :



Avec leur technique du tube et de l'hydrazine à 97 %, ADAMS et STOCKS (20) ultérieurement, obtenaient à différentes pressions (égales ou supérieures à 1 atmosphère) des résultats encadrant l'équation (1) précédente mais néanmoins franchement irréproductibles. Ils permettaient en effet de mettre en évidence des variations de la quantité d'ammoniac formée susceptibles de dépasser 10 % et de l'avis personnel des auteurs, l'intérêt principal de ces analyses résidait uniquement dans le fait d'avoir montré que le schéma de décomposition de l'hydrazine était pratiquement indépendant de la pression; cette conclusion devait d'ailleurs pouvoir être étendue, quelques années plus tard, à des pressions inférieures à la pression atmosphérique, grâce aux résultats des analyses approximatives effectuées par HALL et WOLFARD (19) sur la flamme de décomposition de l'hydrazine à des pressions constantes de quelques centimètres de Hg.

La diversité de ces premiers résultats, semblait pouvoir provenir des conditions expérimentales dans lesquelles les mesures avaient été effectuées. Nous ne reviendrons pas sur les dispositifs (brûleur ou tube) utilisés par les auteurs pour stabiliser la flamme de décomposition; nous en avons déjà envisagé et discuté en détail, les caractéristiques respectives dans la première partie de ce mémoire. Nous nous arrêterons plus particulièrement sur la technique commune utilisée par MURRAY et HALL puis ADAMS et STOCKS pour prélever à fin d'analyse, un échantillon des gaz produits par la flamme de décomposition de l'hydrazine à pression constante. Ils utilisaient à cet effet un récipient de volume inférieur à 500 cm³, à température ambiante et dans lequel l'introduction des gaz était effectuée soit par le vide soit par un simple passage du courant gazeux. On conçoit que dans ces conditions a) il y avait possibilité de condensation, sur les parois du récipient, de vapeur d'eau saturée d'ammoniac faussant ainsi par défaut, le résultat relatif à ce corps. La méthode utilisée par MURRAY et HALL pour les dosages ultérieurs, leur permettait de remédier à cet ennui; ADAMS et STOCKS par contre, utilisant de l'hydrazine très légèrement diluée, avaient pensé à cette condensation pour expliquer la dispersion de leurs résultats; b) il était difficile d'évaluer la quantité d'hydrazine qui aurait produit en se décomposant les gaz prélevés; en d'autres termes, d'effectuer le bilan par éléments de chaque manipulation; c) les volumes gazeux sur lesquels portaient les analyses étaient très faibles et ne donnaient que de très petites quantités pondérales d'où des erreurs relatives éventuellement notables.

Les données bibliographiques relatives à l'analyse des produits gazeux résultant de la décomposition chimiluminescente de l'hydrazine, amorcée en vase clos sous l'influence de l'étincelle électrique se limitaient aux recherches de BAMFORD (13). Cet auteur opérait sur des pressions initiales de vapeur d'hydrazine de 90 mm de Hg et dans une chambre cylindrique unique de 10 cm de longueur et 1,5 cm de diamètre. Son étude portait en particulier sur l'influence de gaz diluants tels que N₂, NH₃ et NO envers les concentrations relatives des produits formés au cours de la décomposition; il ne s'intéressait pas spécialement à l'influence des caractéristiques de la chambre à réaction, il semblait en outre que l'on pouvait formuler à l'égard de sa technique expérimentale les mêmes remarques que précédemment concernant les faibles volumes gazeux à partir desquels il effectuait ses dosages. De ses diagrammes on pouvait déduire le schéma de décomposition suivant pour l'hydrazine anhydre :

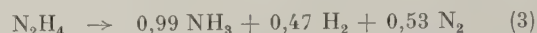


Il suffit de se reporter à l'exposé des caractéristiques des deux montages que nous avons personnellement réalisés pour l'étude du schéma global de décomposition de l'hydrazine, à pression constante ou en enceinte close, pour constater que ces techniques améliorées ou nouvelles, sans être tout à fait exemptes de critiques, nous permettent de remédier à la plupart de celles que nous venons de présenter, d'opérer en particulier les analyses sur des volumes gazeux considérables correspondant approximativement à une molécule gramme d'hydrazine et de varier au maximum les conditions expérimentales.

Résultats.

A. Flamme de décomposition de l'hydrate d'hydrazine à pression constante (une atmosphère).

Nous avons rejeté parmi nos expériences, toutes celles dont le bilan n'était pas satisfaisant. Nous sommes ainsi arrivés au schéma de décomposition moyen



avec pour précision : $\pm 1 \%$ sur NH₃, $\pm 3 \%$ sur H₂, $\pm 2 \%$ sur N₂. Ces valeurs ont été déterminées expérimentalement, en considérant le résultat de plusieurs analyses.

Ce schéma se rapproche étroitement du schéma (1) précédent de MURRAY et HALL qui semble par suite, pouvoir être effectivement considéré comme le schéma global prédominant de la flamme de décomposition stationnaire de l'hydrate d'hydrazine à la pression atmosphérique et même dans un domaine de pression assez étendu, si l'on en juge d'après les expériences de ADAMS et STOCKS puis HALL et WOLFARD.

La température de cette flamme a été fixée expérimentalement par G. PANNETIER et R. de HARTOULARY à $1180 \pm 20^\circ\text{C}$. D'un autre point de vue, MURRAY et HALL ont effectué le calcul théorique des températures des flammes $\text{N}_2\text{H}_4 + n\text{H}_2\text{O}$ en se basant successivement sur les schémas de décomposition hypothétique (1) précédent et (4) $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{H}_2$. De leurs diagrammes on peut déduire pour l'hydrate d'hydrazine les températures approximatives de 1243°C pour une décomposition s'effectuant suivant (1) et 818°C pour une décomposition s'effectuant suivant (4). La valeur expérimentale de G. PANNETIER et R. de HARTOULARY est comprise entre ces deux valeurs théoriques, elle est cependant beaucoup plus voisine de la première que de celle obtenue à partir du schéma (4); l'accord n'est pas rigoureux (l'écart est de l'ordre d'une quarantaine de degrés) mais il est cependant suffisant pour confirmer les conclusions que nous venons de déduire de nos analyses chimiques.

B. Décomposition explosive chimiluminescente en vase clos de l'hydrazine anhydre.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau VII. Pour chaque expérience, nous avons effectué en moyenne une série de trois manipulations et les résultats se sont révélés très reproductibles.

Nos premières expériences ont été effectuées à l'aide d'une pipette de 50 cm³, mais étant donné la durée importante de fonctionnement que cela nous imposait, nous avons finalement utilisé une quantité d'hydrazine de 25 cm³ environ, correspondant exactement à 0,79 molécule-gramme de ce composé. La détermination précise de cette dernière valeur a été effectuée par pesée de la quantité de liquide correspondant à l'écoulement du volume d'hydrazine compris entre les deux traits de la pipette thermostatisée avant la fixation de celle-ci sur l'appareil.

Pour améliorer le dégazage de la chambre à explosions après chaque décomposition, nous avons abandonné le système d'entraînement mécanique du robinet d'amenée R_a dans les séries V, VI, VII de manipulations. Par un contrôle beaucoup plus souple du dégazage, la rotation manuelle nous a permis en effet d'atteindre une pression résiduelle de 0,5 mm au lieu de 1,5 dans la chambre entre deux décompositions successives.

III. — FLAMMES ATOMIQUES D'ACIDE AZOTHYDRIQUE ET D'HYDRAZINE.

Appliquée aux composés organiques, la technique expérimentale de flamme atomique avait déjà fait l'objet d'un assez grand nombre de recherches et conduit à un ensemble de résultats très intéressants, lorsque nous avons envisagé son application à l'acide azothydrique et à l'hydrazine.

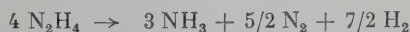
TABEAU VII

Dosage de l'ammoniac et de l'hydrazine produits dans la décomposition explosive de l'hydrazine anhydre sous l'influence de l'étincelle électrique. Manipulations effectuées principalement sur 0,79 molécules de N_2H_4 et une pression de vapeur de ce composé égale à 30 cm de mercure.

Caractéristiques de l'étincelle	Chambre à explosions	Rapport mol $\frac{NH_3}{N_2H_4^{d\acute{e}c}}$	% N_2H_4 non décomposée	Vide moyen en mm de mercure	Schémas de décomposition correspondants
Haute fréquence	Tube en pyrex 40 cm ³ électrodes latérales	0,96	1,8	3,5	$N_2H_4 \rightarrow 0,96 NH_3 + 0,52 N_2 + 0,56 H_2$
II —	Tube en quartz 40 cm ³ électrodes latérales	0,95	1,8	3,5	$N_2H_4 \rightarrow 0,95 NH_3 + 0,52 N_2 + 0,57 H_2$
III —	Ballon en pyrex 40 cm ³ électrodes latérales	0,8	1,1	3,5	$N_2H_4 \rightarrow 0,8 NH_3 + 0,6 N_2 + 0,8 H_2$
IV —	—	0,77	0,9	1,5	$N_2H_4 \rightarrow 0,77 NH_3 + 0,61 N_2 + 0,84 H_2$
V —	Ballon en pyrex 150 cm ³ électrodes centrales	0,75	0,3	0,5	$4 N_2H_4 \rightarrow 3 NH_3 + 5/2 N_2 + 7/2 H_2$
VI Décharge électrostatique $W = 1,7$ joule	—	0,73	0,3	0,5	$N_2H_4 \rightarrow 0,73 NH_3 + 0,63 N_2 + 0,9 H_2$
VII Décharge électrostatique $W = 5,1$ joules	—	0,72	0,3	0,5	$N_2H_4 \rightarrow 0,72 NH_3 + 0,64 N_2 + 0,92 H_2$

Précision adoptée pour la rapport moléculaire $\frac{NH_3}{N_2H_4^{d\acute{e}c}} \rightarrow 1,5 \%$.

Le tableau précédent met très nettement en évidence l'importance que la structure interne de la chambre à explosions, son volume et la perfection du vide qui s'y trouve réalisé avant chaque décomposition, présentent vis-à-vis du schéma global de décomposition en vase clos. L'amélioration de ces facteurs, en vue de faciliter la propagation de l'onde de décomposition, de diminuer l'effet de paroi et d'éliminer la tension résiduelle des produits gazeux de décomposition (dont la présence est susceptible d'entraver plus ou moins le déroulement du mécanisme envisagé) entraîne en effet une diminution très importante (de l'ordre de 30 %) de l'ammoniac formé au cours de la décomposition. Partis du schéma de décomposition I relativement proche de celui adopté pour la flamme de décomposition stationnaire de N_2H_4 , H_2O , les résultats convergent finalement, avec l'étincelle haute fréquence, vers le mécanisme global V



qui pour les conditions expérimentales (étincelle, pression d'hydrazine) correspondantes, semble constituer le schéma de la décomposition en vase clos la plus complète de l'hydrazine anhydre. Avec l'étincelle électrostatique, la formation d'ammoniac est encore plus faible et semble vouloir diminuer au fur et à mesure que l'énergie de la décharge augmente.

En utilisant le deutérium comme traceur dans les flammes atomiques d'acétylène et à l'appui d'observations correspondantes effectuées sur quelques flammes de prémélange à la pression atmosphérique puis à faible pression, GAYDON et WOLFARD (29) puis BROIDA et GAYDON (30) avaient notamment apporté de précieux renseignements relatifs au mécanisme de formation des radicaux OH, CH et CHO dans les flammes en général et démontré l'existence de deux réactions chimiques mettant en jeu les radicaux C_2 , CH et OH.

Dans le domaine des composés hydrogénés de l'azote (ammoniac, hydrazine, acide azothydrique) les investigations expérimentales semblaient moins importantes. On relevait cependant dans la littérature, les recherches tantôt chimiques tantôt spectroscopiques de HARTECK et KOPSCH (35), DIXON (27) puis G. E. MOORE et ses collaborateurs (31) sur les flammes atomiques d'ammoniac et d'hydrazine avec l'oxygène atomique et l'hydrogène atomique. A l'issue de ces recherches, on pouvait considérer que les réactions de l'ammoniac avec des atomes libres étaient excessivement faibles — très lentes avec l'oxygène atomique — mais présentant néanmoins une affinité marquée, vraisemblablement inexistantes dans le cas de l'hydrogène atomique — et que les émissions lumineuses qui pouvaient éventuellement les accompagner étaient pratiquement inutilisables pour des recherches spectroscopiques. Les flammes atomiques correspondantes d'hydrazine apparaissaient par contre beaucoup plus intenses et en considérant les caracté-

téristiques des zones lumineuses (beaucoup plus volumineuses mais moins intenses avec l'hydrogène qu'avec l'oxygène) et les produits gazeux en résultant, G. E. MOORE et ses collaborateurs concluaient à l'existence d'une réaction N_2H_4/O excessivement plus rapide que la réaction N_2H_4/H ; le volume de la flamme observée avec ce dernier mélange réactionnel étant d'autre part compatible avec les données cinétiques de BIRSE et MELVILLE (45). En accord avec les résultats de DIXON, les analyses chimiques effectuées par G. E. MOORE..., sur les produits de décomposition des flammes atomiques d'ammoniac et d'hydrazine conduisaient aux résultats du tableau VIII suivant :

TABLEAU VIII

Réaction	Analyse
$O + NH_3$	80 à 95 % d'ammoniac détruit.
$O + N_2H_4$	Toute l'hydrazine est décomposée. Pas d'ammoniac formé.
$H + NH_3$	Plus de 95 % de l'ammoniac initial recueilli.
$H + N_2H_4$	Presque toute l'hydrazine est décomposée. 30 à 35 % de la quantité maximum d'ammoniac susceptible d'être formé, sont recueillis.

Avec l'acide azothydrique, seule la réaction N_3H/N avec l'azote activé par décharge haute tension, semblait avoir été étudiée en 1940 par K. STEWART (28). Malheureusement, cet auteur utilisait un gaz azothydrique dilué jusqu'à 7 fois son volume par un gaz inerte (azote). Dans ces conditions, la luminescence susceptible de prendre naissance au cours de la réaction était nécessairement faible et K. STEWART ne semblait pas l'avoir observée. Il démontrait cependant l'existence réelle d'une réaction entre l'acide azothydrique et l'azote actif, par l'analyse des produits gazeux en résultant et mettait en évidence la formation intermédiaire du radical NH grâce aux réactions d'addition que donne ce composé, avec l'hydrogène pour former de l'ammoniac, avec le benzène pour former de l'aniline.

Résultats.

Avec le dispositif expérimental décrit dans la première partie de notre exposé, nous avons réussi à mettre en évidence l'existence des flammes atomiques corespondant aux mélanges réactionnels suivants :

avec l'acide azothydrique : N_3H/H — N_3H/O — N_3H/H_2O dissociée — N_3H/N ;

avec l'hydrazine anhydre : N_2H_4/H_2O dissociée;

avec l'hydrazine hydratée : $N_2H_4, H_2O/H$ — $N_2H_4, H_2O/O$, $N_2H_4, H_2O/H_2O$ dissociée.

L'étude approfondie des flammes atomiques d'acide azothydrique s'est en certains cas révélée très délicate par suite de la présence, dans les mélanges gazeux en résultant, soit d'acide azothydrique non décomposé soit de composés particulièrement explosifs tels que l'azoture d'ammonium par exemple, que nous nous trouvions dans l'obligation de piéger pour protéger le groupe de pompage. Ceci nous permettra de justifier l'étude très superficielle que nous nous sommes quelquefois contentés d'effectuer, par crainte de détériorer notre dispositif expérimental et au profit de nos recherches sur la flamme atomique N_3H/H dont nous tenions plus particulièrement à approfondir le mécanisme.

A. Caractéristiques générales des flammes.

Toutes les flammes atomiques précédentes présentent des colorations allant du jaune clair au jaune orangé, caractéristiques des émissions accompagnant généralement

les combustions, dissociations ou excitations d'origines diverses, des composés hydrogénés de l'azote.

Les flammes atomiques d'acide azothydrique sont beaucoup plus intenses que les flammes atomiques correspondantes d'hydrazine réalisées dans les mêmes conditions expérimentales. Les unes et les autres sont cependant très nettement liées, au point de vue intensité, à l'intensité de la décharge et disparaissent dès qu'on la supprime. Cette particularité met bien en évidence la participation effective, directe ou indirecte (dans ce dernier cas par exemple, par effet thermique engendré par la recombinaison des atomes libres), des espèces atomiques ou moléculaires actives résultant de la dissociation dans le tube à décharge, à la réaction de flamme atomique; elle justifie d'autre part l'appellation de « flammes supportées par des atomes libres » attribuée quelquefois à ces phénomènes.

B. Caractéristiques particulières.

Avec l'hydrogène atomique.

Décharge. — Avec l'hydrogène, la décharge se caractérise par une émission rouge bleuté très lumineuse qui, en l'absence d'acide azothydrique ou d'hydrazine, engendre dans la chambre à réaction et le début des canalisations d'aspiration un effet thermique considérable et l'apparition de points lumineux très brillants au contact des parois; autant de facteurs significatifs d'une dissociation partielle convenable de l'hydrogène à sa sortie du tube à décharge. Les données bibliographiques relatives à l'étude de la dissociation de l'hydrogène nous permettent de penser que pour nos caractéristiques expérimentales, 30 % environ de l'hydrogène utilisé se trouvent dissociés.

Flammes. — a) avec l'acide azothydrique la réaction de flamme atomique N_3H/H telle que nous l'avons réalisée conduit à une dissociation complète de la molécule N_3H et à un mélange gazeux final, non explosif, d'azote et d'hydrogène. Ceci nous a permis d'en effectuer ultérieurement une étude spectroscopique approfondie.

Quelle que soit la disposition des électrodes (orthogonales ou concentriques), pour des débits d'hydrogène constants correspondant en l'absence d'acide azothydrique à une pression de 0,5 à 0,6 mm de Hg et des débits d'acide azothydrique croissants, on observe successivement : (fig. 15 a) l'apparition d'une faible luminescence jaune pâle (cf. remarque en fin de paragraphe) répartie uniformément dans l'ensemble de la chambre à réaction puis, sans entraîner l'extinction de ce premier phénomène, une zone beaucoup plus lumineuse jaune claire (fig. 15 b) apparaît à l'intérieur de la tubulure d'arrivée de N_3H , au voisinage de l'extrémité, elle en sort (fig. 15 c) pour des débits plus élevés et se transforme finalement en une magnifique flamme jaune clair aux bords orangés, de forme ovale, fixée sur la tubulure d'arrivée de N_3H et qui peut atteindre des dimensions diamétrales voisines de 4 cm (fig. 15 d et clichés 3 a, b); un cône très net, caractérisé par une luminosité plus terne que celle de la zone jaune clair de la flamme, marque l'arrivée du courant gazeux de N_3H à la base de cette dernière. Dans les canalisations d'aspiration, la pression prend alors la valeur de 0,9 mm de Hg et il semble que la luminescence faible et uniforme observée dans l'ensemble du ballon pour les faibles débits d'acide azothydrique ait disparu. Pour des débits d'acide encore supérieurs, la flamme finit par décrocher et des phénomènes instables paraissent alors pouvoir prendre naissance et se propager jusque dans les canalisations d'aspiration.

Le fait que pour des positions relatives très différentes des électrodes, la structure de la flamme conserve sensiblement les mêmes caractéristiques, semble vouloir indiquer que, pour des pressions inférieures à 1 mm de Hg tout au moins, la vitesse de diffusion des gaz réagissants qui pour une cinétique de réaction déterminée définit la forme et la structure de la flamme, est suffisamment rapide pour

que l'orientation initiale relative des courants gazeux d'acide azothydrique et d'hydrogène atomique soit sans action sur les caractéristiques géométriques de la flamme.

pour des débits croissants d'hydrazine il existe un maximum très net de luminosité au delà duquel la flamme ne tarde pas à disparaître.

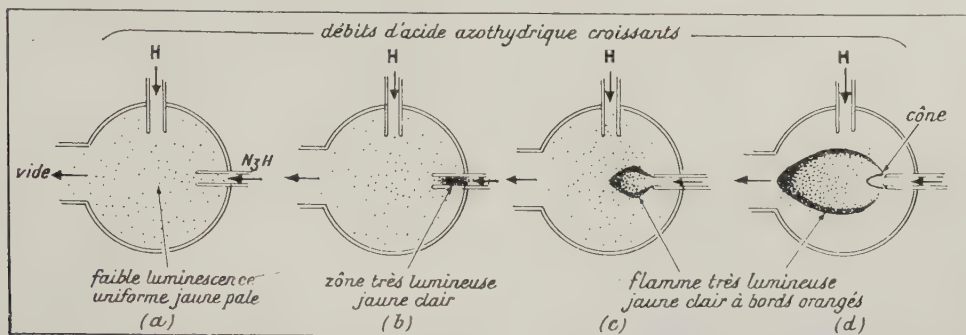
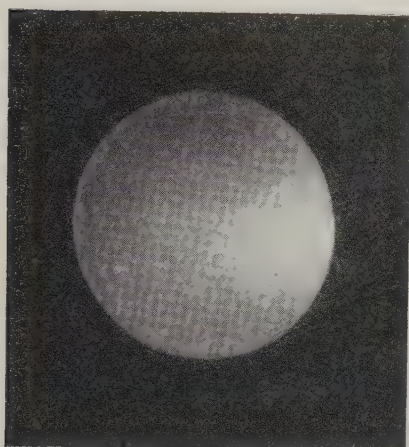
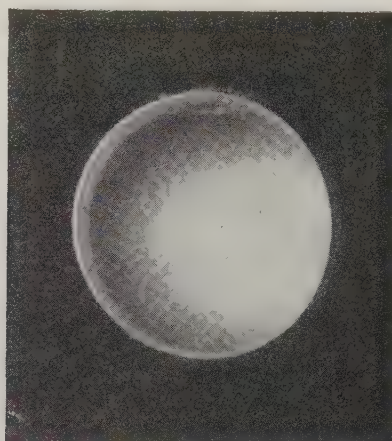


Fig. 15.



(a)



(b)

Clichés 3.

L'observation successive, pour des débits progressivement croissants d'acide azothydrique, d'une faible luminescence répartie uniformément dans toute la chambre à réaction puis d'une zone très lumineuse beaucoup plus localisée se superposant à la précédente (pour des débits moyens d'acide azothydrique tout au moins) semble montrer d'autre part que la réaction de flamme atomique N_2H/H fait intervenir deux mécanismes de cinétique très différente. Celui qui correspondrait à la flamme la plus faible pourrait être considéré comme un phénomène secondaire; il disparaît en effet pour des débits importants d'acide azothydrique ne laissant subsister que la flamme principale, siège d'une réaction présentant une vitesse et une affinité beaucoup plus marquées si l'on en juge par le volume et l'intensité relatifs des flammes correspondantes.

Remarque: Dans certaines expériences, nous avons observé une coloration initiale jaune très orangé de cette première flamme qui disparaît d'ailleurs rapidement au profit de la coloration normale. On peut vraisemblablement en chercher l'explication dans la présence à l'état de traces, d'impuretés (air, vapeur d'eau, ... etc.) non encore éliminées de l'appareil en début de manipulation.

b) Avec l'hydrazine nous n'avons expérimenté que la chambre à électrodes orthogonales.

Les flammes ont les mêmes caractéristiques que l'hydrazine utilisée soit anhydre ou hydratée: elles remplissent uniformément toute la chambre à réaction mais, contrairement à ce que l'on observe avec l'acide azothydrique,

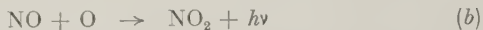
Conformément aux résultats de G. E. MOORE... sur la flamme N_2H_4/H , le piégeage des produits de la réaction $N_2H_4, H_2O/H$ nous a permis de constater que l'hydrazine y était presque entièrement décomposée et l'ammoniac formé dans une proportion de 40 à 50 % environ du maximum de ce composé susceptible d'être produit.

Pour une pression de fonctionnement voisine de 1 mm de Hg, la quantité d'hydrate d'hydrazine nécessaire à l'entretien de cette flamme est environ de 3 cm³ à l'heure. Le dosage de l'hydrate présent dans le réservoir à évaporation, avant et après des manipulations de plusieurs heures, ne nous a permis en aucun cas d'enregistrer des variations de titre supérieures à 2 %. Ce résultat montre que les distillations fractionnées intervenant entre l'hydrazine et l'eau lorsque l'on vaporise par le vide une hydrazine hydratée, ne présentent pas une importance considérable. Au cours de nos différentes recherches sur la flamme de décomposition de l'hydrazine, nous avons cependant pris les précautions nécessaires à leur élimination.

Avec l'oxygène atomique.

Décharge. — Le passage de la décharge électrique haute tension dans l'oxygène raréfié, s'accompagne d'une lueur rouge. En l'absence d'acide azothydrique ou d'hydrazine elle provoque dans la chambre à réaction et les canalisations de pompage, l'apparition d'une luminescence jaune

verdâtre très nette (the « air afterglow ») attribuée à la réaction de recombinaison (46)



Cette luminescence caractérise ainsi, à la fois, la présence de traces d'azote dans l'oxygène commercial utilisé ici sans purification et la formation effective d'oxygène atomique dans la décharge. Elle disparaît généralement lorsque, grâce à des débits convenables d'acide azothydrique et d'hydrazine, on produit les flammes atomiques.

Flammes. — L'étude de la flamme atomique d'acide azothydrique avec l'oxygène atomique n'a pas été envisagée en détail. A l'issue de quelques manipulations qui nous ont permis de la mettre en évidence, nous pensons cependant pouvoir *a*) lui attribuer un volume plus faible que celui de la flamme atomique $\text{N}_3\text{H}/\text{H}$ et par suite une cinétique de réaction plus rapide; *b*) signaler la réapparition très intense de la luminescence jaune verdâtre caractérisant la réaction (*b*) précédente, lorsque l'acide azothydrique participe à la réaction en présence d'un débit suffisant d'oxygène atomique. Ce phénomène que l'on peut également observer avec l'hydrazine anhydre (31) ou hydratée semble indiquer que l'oxydation de l'acide azothydrique par l'oxygène atomique met en jeu la formation de la molécule NO, hypothèse confirmée d'autre part par la présence de bandes très intenses du système γ de NO dans l'unique spectre que nous ayons réalisé à partir de cette flamme en 1/4 d'heure de pose.

Avec l'hydrate d'hydrazine, la réaction N_2H_4 , $\text{H}_2\text{O}/\text{O}$ présente comme avec l'hydrazine anhydre, une zone de réaction lumineuse particulièrement étroite, caractérisant une cinétique de réaction très rapide. Le piégeage des produits en résultant nous a montré que toute l'hydrazine était décomposée au cours du processus réactionnel et l'ammoniac formé en quantité excessivement faible. Pour cette flamme la consommation en hydrate d'hydrazine est voisine de 9 cm³ à l'heure.

Avec les produits de dissociation de la vapeur d'eau.

Les produits de la décharge à travers la vapeur d'eau, contiennent vraisemblablement le radical OH et les atomes libres O et H. Ils donnent avec l'acide azothydrique et l'hydrazine des flammes atomiques d'une luminosité moyenne qui, pour nos conditions expérimentales remplissent en général uniformément toute la chambre à réaction.

Avec l'azote actif.

On a pensé pendant longtemps que l'azote actif, formé de préférence par décharge électrique condensée en haute fréquence dans l'azote raréfié, était dû à l'excitation de molécules d'azote dans un état métastable. Il semble cependant pouvoir être attribué actuellement à des atomes libres d'azote, bien que ses propriétés suggèrent très souvent la présence de plusieurs espèces actives.

Avec les conditions d'excitation, imparfaites pour ce gaz, que nous avons utilisées, il nous a cependant été possible d'observer très nettement la luminescence accompagnant la réaction entre N_3H et N et que K. STEWART (28) n'avait pas signalée.

IV. — RECHERCHES SPECTROSCOPIQUES DANS LE VISIBLE ET L'ULTRAVIOLET.

A. Acide azothydrique.

Avant nos analyses spectroscopiques des réactions avec émission lumineuse susceptibles d'être engendrées à partir de l'acide azothydrique gazeux, les données bibliogra-

phiques correspondantes étaient excessivement restreintes et l'on ne pouvait guère retenir que les recherches déjà très anciennes de K. GLEU (47).

En 1926, dans une étude très intéressante sur la décomposition thermique d'un mélange d'acide azothydrique et d'azoture de chlore ($\text{N}_3\text{H} + \text{N}_3\text{Cl}$) cet auteur signalait en effet, aux environs de 3 000 et 3 800 Å, la présence de nouvelles bandes d'intensité relativement faible vis-à-vis des bandes principales (0, 0) et (1, 1) de NH. La complexité du spectre, résultant de l'utilisation d'un mélange et l'intensité trop faible de ces nouvelles émissions, ne lui permettaient cependant pas de juger avec certitude de leur structure rotationnelle probable et de les attribuer à des transitions vibrationnelles déterminées d'un quelconque émetteur diatomique. La présence des bandes relativement intenses du système $^2\Sigma - ^2\Pi$ de OH dans le spectre gênait considérablement, d'autre part, l'observation au voisinage de 3 064 Å et rendait très délicate l'observation des nouvelles bandes susceptibles de se localiser dans ce domaine spectral.

Après ces recherches de K. GLEU, le danger présenté par la manipulation de l'acide azothydrique à l'état pur n'a pas semblé avoir encouragé les recherches spectroscopiques d'émission à partir de ce composé; toujours est-il que les résultats pourtant prometteurs de cet auteur restèrent dans l'incertitude jusqu'à ce que nous les reprenions personnellement en considération au cours de ces dernières années (48 à 54).

L'ensemble des spectres que nous avons ainsi étudiés au cours de nos recherches sur l'acide azothydrique, est représenté sur les planches 1 et 2 avec à titre de comparaison sur la planche 1, le spectre de la flamme de combustion de l'ammoniac dans l'oxygène. Ce sont respectivement les spectres de décomposition explosive de N_3H et de N_3D puis les spectres des flammes atomiques $\text{N}_3\text{H}/\text{H} - 1 \text{ N}_3\text{H}$, $1 \text{ N}_3\text{D}/\text{H}$ et $\text{N}_3\text{D}/\text{H}$. Tous ces spectres ont été enregistrés sur des plaques Kodak Oa — O et avec un spectrographe Hilger Médium Quartz. Des poses de 6 à 12 h pour la décomposition explosive, de 1/2 à 1 h pour les flammes atomiques se sont avérées nécessaires pour l'enregistrement des émissions les moins intenses. De faibles largeurs de fente de quelques microns ont été utilisées.

Description des spectres.

Ils sont caractérisés par une émission excessivement faible du 2^e système positif de l'azote, dont on ne peut observer les bandes principales à 3 159,3 et 3 755,4 Å que sur des plaques très surexposées, particularité assez surprenante en fait car une molécule azotée se dissocie rarement sans émettre le rayonnement de la molécule N_2 .

De 4 200 Å environ à la limite supérieure de sensibilité des plaques utilisées, apparaît un groupe de bandes diffuses, très intense dans les spectres de flammes atomiques mais beaucoup plus faible par contre dans les spectres de décomposition explosive. Ce système de bandes, est apparemment identique, dans tous ces phénomènes et sous la faible dispersion utilisée, aux « bandes α » de l'ammoniac; il a été très étudié au cours de ces dernières années et on l'attribue actuellement, sur des bases principalement expérimentales, à une transition électronique de l'émetteur triatomique NH_2 (ou ND_2). Nous reviendrons ultérieurement sur les différents travaux ayant permis l'identification définitive de l'émetteur de ces « bandes α » et sur la contribution que l'étude comparative de l'ensemble de nos spectres y a apporté. La structure de ce groupe de bandes est trop complexe et la dispersion trop faible pour que l'on puisse juger convenablement de la participation relative des radicaux NH_2 , NHD et ND_2 à l'émission des systèmes correspondants, observés dans les spectres de flamme atomique $1 \text{ N}_3\text{H}$, $1 \text{ N}_3\text{D}/\text{H}$ et $\text{N}_3\text{D}/\text{H}$.

On note également une émission toujours très intense des bandes actuellement connues des transitions électroniques $^1\Pi - ^1\Delta$ et $^3\Pi - ^3\Sigma$ de NH et ND dont les longueurs d'onde sont groupées dans le tableau IX. Les

bandes Q et R de la transition $^3\Pi - ^3\Sigma$ qui y sont signalées, correspondent en fait aux têtes des branches Q_1 et ($R_1R_2R_3$) qui seules d'après G. W. FUNKE (55) forment une tête visible. Les longueurs d'onde indiquées pour les bandes (0, 0) et (1, 1) de ND résultent de nos mesures personnelles sur le spectre, sous exposé (planche 1 d), de décomposition explosive de l'acide azothydrique lourd : les valeurs signalées entre parenthèses correspondent aux déterminations de CHAUVIN et LEACH qui semblent avoir signalé ces bandes pour la première fois en 1950 (56) dans le spectre de décomposition de l'ammoniac lourd excité dans un tube de SCHÜLER (57, 58). Comme en témoigne le tableau IX les circonstances expérimentales dans lesquelles ces auteurs ont opéré ne semblent pas leur avoir permis de les identifier avec une bonne précision.

TABLEAU IX

	NH	ND
$^3\Pi - ^1\Delta$		
$\left\{ \begin{array}{l} (1, 0) \\ (0, 0) \\ (0, 1) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3\ 035 \\ 3\ 240 \\ 3\ 610 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3\ 075 \\ 3\ 235 \\ 3\ 501 \end{array} \right.$
$^3\Sigma - ^3\Sigma$		
$\left\{ \begin{array}{l} (0, 0) \text{ Q} \\ \text{R} \\ (1, 1) \text{ Q} \\ \text{R} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3\ 360,0 \text{ (*)} \\ 3\ 281,0 \text{ (*)} \\ 3\ 370,9 \text{ (*)} \\ 3\ 307,5 \text{ (*)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3\ 354,0 \text{ (**)} \\ 3\ 302,5 \text{ (**)} \\ 3\ 363,5 \text{ (**)} \\ 3\ 317,0 \text{ (**)} \end{array} \right.$ (3 356) (3 371)

(*) Valeurs tirées des publications de G. FUNKE.

(**) Nouvelles bandes ou valeurs résultant du présent travail

Enfin, aux longueurs d'onde indiquées dans le tableau X, on observe un certain nombre de nouvelles bandes groupées d'une part vers 3 000 $\rightarrow$ 3 200 Å, (dégradées vers l'IR) d'autre part au voisinage du système (0,0) — (1,1), $^3\Pi - ^3\Sigma$ signalé précédemment (dégradées vers l'IR) et enfin vers 3 600-3 800 Å (dégradées vers l'UV). La structure rotationnelle de toutes ces bandes, caractéristique d'un émetteur diatomique, est très marquée, mais on peut cependant l'observer plus nettement sur les spectres de flammes atomiques qui peuvent être enregistrés dans de meilleures conditions de résolution et où les émissions sont particulièrement pures, caractérisées notamment par l'absence totale de bandes parasites des radicaux OH et CN restées relativement intenses dans les autres spectres malgré les précautions prises pour les éliminer. Conformément à une remarque effectuée lors de la détermination du seuil de décomposition explosive de l'acide azothydrique pur, les radicaux OH ne sont vraisemblablement que le résultat d'une pure dissociation thermique de l'humidité rémanente du gaz azothydrique utilisé; les radicaux CN proviennent sans aucun doute de l'attaque de la graisse à vide organique, utilisée dans ces premières manipulations pour la lubrification du robinet d'admission R_2 , par l'acide azothydrique ou les produits actifs résultant de sa décomposition.

Étant donné la nature des composés intervenant dans les réactions étudiées ici (nous n'utilisons pas de mélange comme GLEU et seules deux espèces atomiques N et H participent aux processus réactionnels) et la concentration très nette des nouvelles bandes observées en trois domaines de longueur d'onde distincts, dont l'un se situe au voisinage du système $^3\Pi - ^3\Sigma$ (0, 0 — 1, 1), il y a une grande probabilité pour que les radicaux responsables de ces émissions soient, suivant les cas, NH ou ND et pour que l'on se trouve en présence de deux nouvelles séquences de la transition électronique $^3\Pi - ^3\Sigma$ de ces radicaux.

Nous avons par suite respecté dans chaque ligne du tableau X, la correspondance qui semble exister entre les bandes de NH (?) et celles de ND (?). On y remarque que les bandes à 3 100,0 et 3 122,0 Å certainement présentes dans le spectre de décomposition explosive de N_3D , n'ont pas pu y être observées par suite de leur disparition sous l'émission très intense du radical OD, que les bandes observées à 3 141,9 et 3 157 Å dans la flamme atomique N_3D/H , n'ont pas leur correspondance dans les autres spectres (étant donnée l'intensité des raies de OD il est difficile de décider de leur présence dans le spectre de décomposition explosive de N_3D), enfin que la bande de NH (?) à 3 054,7 Å n'apparaît pas dans le spectre N_3H/H .

Les quatre dernières bandes du tableau X, relatives au composé normal, sont présentes mais avec une intensité particulièrement faible, dans le spectre de combustion de l'ammoniac dans l'oxygène (voir planche 1 a). Ulérieurement à nos premières observations sur l'acide azothydrique elles ont également été observées très faiblement dans le spectre de combustion de l'ammoniac dans une atmosphère de fluor par R. A. DURIE (59). Il est même probable que les quatre premières bandes du tableau X pourraient être mises en évidence par la même expérience si l'on pouvait préparer cet halogène tout à fait anhydre et n'être pas gêné, comme dans les spectres de flammes atomiques par exemple, par les bandes du radical OH dans la région de 3 000 Å.

Remarques relatives à l'utilisation du deutérium comme traceur.

L'utilisation du deutérium comme traceur dans la réaction de l'acide azothydrique avec l'hydrogène atomique (spectre 2 b et 2 c) conduit aux remarques suivantes :

a) L'intensité relative des émissions correspondantes du système triplet de NH et ND correspond sensiblement à la concentration relative en N_3H et N_3D du gaz azothydrique utilisé pour la réaction.

Les intensités des bandes correspondantes du système triplet de NH et ND ont en effet des valeurs sensiblement égales dans le spectre de la flamme atomique 1 N_3H , 1 N_3D/H tandis que dans celui de la flamme atomique N_3D/H on n'observe pratiquement pas de bandes de NH.

TABLEAU X

Acide azothydrique normal				ν cm ⁻¹	Acide azothydrique lourd				ν cm ⁻¹	$\pm \Delta \lambda$ Å
Décomposition explosive		Flamme atomique			Décomposition explosive		Flamme atomique			
λ (Å)	(I)	λ (Å)	(I)		λ (Å)	(I)	λ (Å)	(I)		
3 023,0	3	3 023,0	3	33 070	(*)	?	3 100,0	3	32 249	0,2
3 051,0	3	3 051,0	4	32 767	(*)	?	3 119,5	4	32 047	0,2
3 054,7	3		0	32 727	(*)	?	3 122,0	4	32 022	0,2
3 076,2 (*)	2	3 076,2	2	32 498	(*)	?	3 137,0	3	31 868	0,2
—	0	—	0		—	?	3 141,9	2	31 819	0,3
—	0	—	0		—	?	3 157,0	1	31 667	0,3
—		—			3 336,0		3 336,0		29 967	0,3
3 383,5	5	3 383,5	5	29 545	3 372,8	5	3 372,8	5	29 640	0,2
3 743,2	5	3 743,2	4	26 708	3 635,0	5	3 635,0	4	27 502	0,2
3 752,1	4	3 752,1	5	26 644	3 637,7	4	3 637,7	5	27 482	0,2
3 803,8	4	3 803,8	4	26 282	3 676,3	4	3 676,3	4	27 194	0,2

(*) Bandes présentes mais recouvertes par les bandes de OH ou de OD.

(I) Intensités évaluées visuellement sur la base de 10 pour (0, 0).

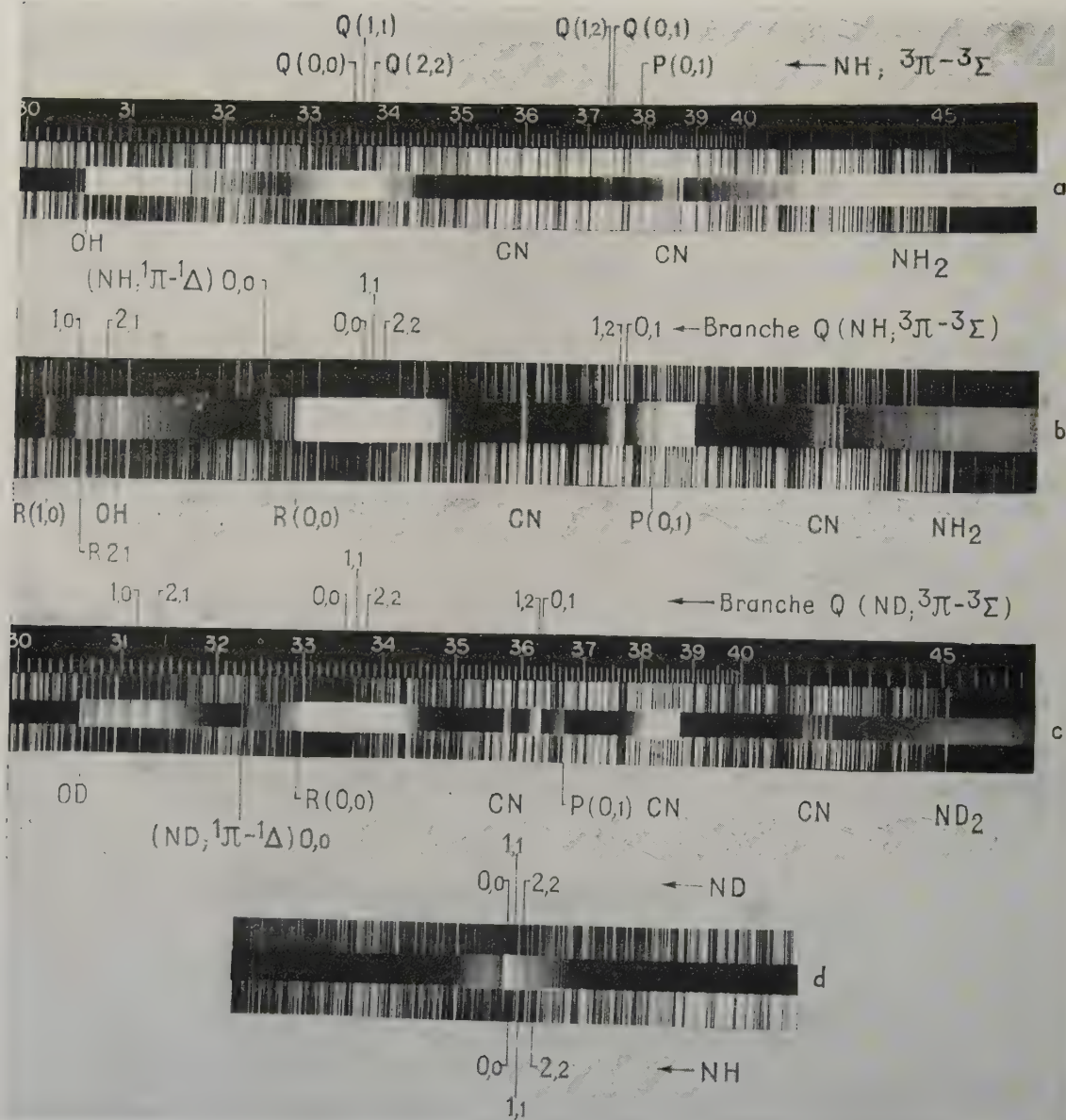


PLANCHE 1. - DÉCOMPOSITION EXPLOSIVE DE L'ACIDE AZOTHYDRIQUE. (Médium Quartz — Plaques Kodak Oa-O — Poses discontinues de 10 h). a) Spectre de comparaison: flamme de combustion de l'ammoniac dans l'oxygène; b) Chimiluminescence de N₃H c) Chimiluminescence de N₃D d) Chimiluminescence de N₃D: système $^3\Pi-^3\Sigma$ à 3 360 Å sous exposé.

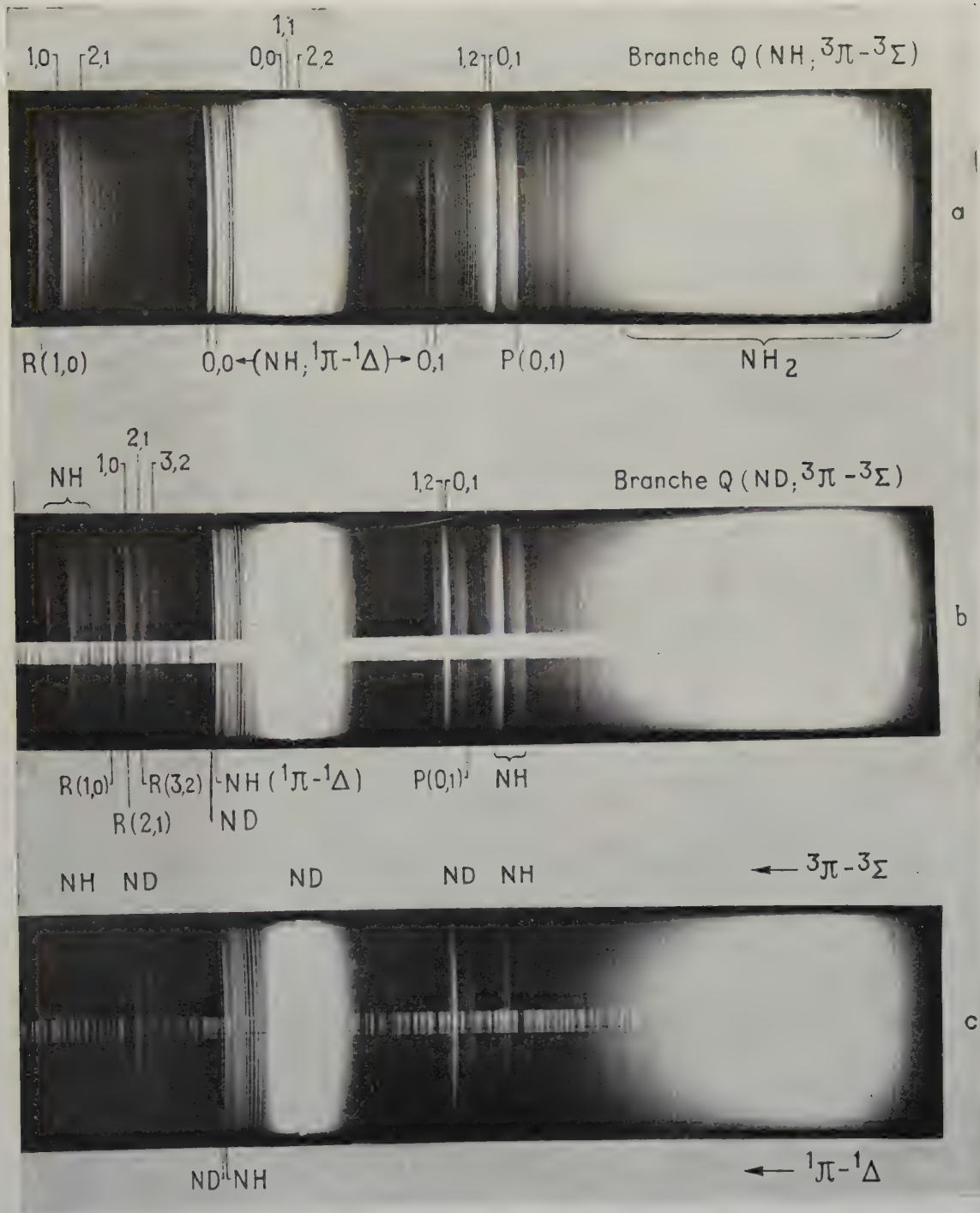


PLANCHE 2. — FLAMMES ATOMIQUES D'ACIDE AZOTHYDRIQUE. (Médium Quartz; Plaques Kodak Oa-O; Poses de 1/2 h).
a) Flamme atomique N₃H/H; b) Flamme atomique 1N₃H, 1N₃D/H; c) Flamme atomique N₃D/H.

L'émission très faible de NH que l'on observe dans ce dernier spectre peut vraisemblablement être attribuée à la présence de traces d'acide normal dans le composé lourd N₃D utilisé plutôt qu'à l'existence de réactions d'échanges isotopiques intervenant entre N₃D et H au cours du phénomène. En faveur de cette hypothèse, on observe en effet

la présence de faibles bandes de NH dans le spectre de décomposition explosive de l'acide azothydrique lourd (spectres 1 c et 1 d). D'autre part, la luminosité de la flamme atomique N₃H/H permet en une pose rapide de 1 à 2 mn, d'enregistrer nettement les têtes de bandes principales du système triplet de NH vers 3 360 Å; des observations

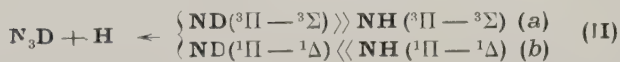
spectroscopiques locales effectuées dans ces conditions en différentes zones de la flamme atomique $1\text{ N}_3\text{H}$, $1\text{ N}_3\text{D}/\text{H}$ ou $\text{N}_3\text{D}/\text{H}$ ne permettent pas d'observer une variation sensible de l'intensité relative des bandes correspondantes de NH et ND. Or il est probable que, pour des débits donnés d'acide azothydrique et d'hydrogène, la diffusion réciproque de l'acide azothydrique et de l'hydrogène atomique, déterminant la concentration relative locale $\text{C}_{\text{N}_3\text{H}}/\text{C}_{\text{H}}$, et par suite l'importance des réactions d'échanges isotopiques éventuelles, varie avec la position de la zone considérée par rapport aux arrivées d'acide azothydrique et d'hydrogène atomique.

En conclusion de ces premières observations, il apparaît ainsi que la réaction



b) Les systèmes singulets et triplets correspondent à des valeurs très différentes du rapport $\text{I}_{\text{NH}}/\text{I}_{\text{ND}}$.

Contrairement aux observations que nous venons d'effectuer sur l'intensité relative des bandes correspondantes de la transition $^3\Pi - ^3\Sigma$ de NH et ND dans les spectres 2 b et 2 c, l'utilisation du deutérium comme traceur dans la réaction de l'acide azothydrique avec l'hydrogène atomique met en évidence une émission anormalement élevée de la transition $^1\Pi - ^1\Delta$ de NH à 3 240 Å par rapport à l'émission correspondante de ND à 3 235 Å. Nous résumerons cette importante particularité de la manière suivante :



B. Hydrazine.

a) Flamme de décomposition de l'hydrazine pure.

Décomposition stationnaire (1 atmosphère). — L'analyse spectrale de la flamme de décomposition stationnaire de l'hydrazine à la pression atmosphérique ne semblait pas avoir été effectuée lorsque les brûleurs de G. PANNETIER et F. GUEDENEY puis G. PANNETIER et R. de HARTOULARY furent mis au point à notre laboratoire. Malgré la faible luminosité de ce phénomène stationnaire, nous sommes parvenus à réaliser successivement son analyse dans le visible et l'ultraviolet, avec chacun des deux brûleurs précédents.

Les spectres obtenus sont représentés respectivement sur les clichés 3 a et 3 c.

a) Le spectre 3 a, a été obtenu en 150 h. de pose avec le premier des deux brûleurs que nous venons de citer et de l'hydrate d'hydrazine correspondant à une concentration de 64,5 % en produit pur, le reste étant de l'eau. Un spectrographe Médium Quartz Jobin et Yvon, type Zélande (F/14) a été utilisé avec une largeur de fente de 40 μ . L'enregistrement a été effectué sur une plaque Lumière Super-Panchromatique.

La seule caractéristique apparente du spectre obtenu est le spectre de bandes connu sous le nom de « bandes α » de l'ammoniac, dont nous avons signalé précédemment que l'on pouvait l'attribuer actuellement au radical triatomique NH_2 .

Il ne contient d'autre part aucune des bandes du radical NH. Nous avons vérifié que cette absence n'était pas le fait d'une absorption par les gaz résultant de la dissociation de l'hydrate d'hydrazine. En effet, ces gaz traversant une cheminée de quartz interposée entre la fente du spectrographe et le dard d'un chalumeau à ammoniac n'apportent aucun changement appréciable au spectre d'émission de l'ammoniac. Dans d'autres expériences nous avons opéré avec une fente très large d'environ 0,5 mm et posé pendant une dizaine d'heures. Avec une telle largeur de fente, plus large que l'écart linéaire normal

de deux raies de rotation des bandes de vibration (0, 0) et (1, 1) du radical NH, la superposition des raies nous aurait renseignés sur l'existence de cette molécule si elle avait été libérée avec une énergie d'excitation suffisante.

Il était cependant prématuré de conclure d'une manière rigoureuse après ces expériences, que le radical NH n'intervenait pas dans le mécanisme de décomposition lumineuse de l'hydrazine. L'abaissement de température de la flamme par la dilution du produit utilisé (2), les caractéristiques encore imparfaites du brûleur et la pression atmosphérique, relativement grande, à laquelle était réalisé le phénomène, imposaient quelques réserves.

b) Le spectre 3 c a été effectué avec le brûleur plus perfectionné de G. PANNETIER et R. de HARTOULARY en utilisant de l'hydrazine à 80 %. Il a été obtenu dans les conditions spectroscopiques suivantes : spectrographe Hilger Médium Quartz — pose de 5 h — plaque Kodak Oa-O — largeur de fente 100 μ environ ne permettant pas la séparation des deux têtes de bandes principales du système de NH à 3 360 Å.

À côté des « bandes α » de l'ammoniac, toujours relativement intenses on observe nettement dans ces conditions expérimentales les têtes des bandes (0, 0) et (1, 1) de NH.

Décomposition explosive en vase clos. — Dès que la concentration en hydrazine pure d'une hydrazine hydratée dépasse 80 à 85 %, la technique du brûleur devient difficilement applicable pour des poses de plusieurs heures, par suite de l'augmentation de la vitesse de propagation de la décomposition et de l'apparition des phénomènes d'instabilité qui en découlent. Aussi l'analyse spectrale de la chimiluminescence jaune orangé produite par la flamme de décomposition stationnaire de la vapeur d'hydrazine anhydre à la pression atmosphérique ne pouvait être envisagée par cette méthode.

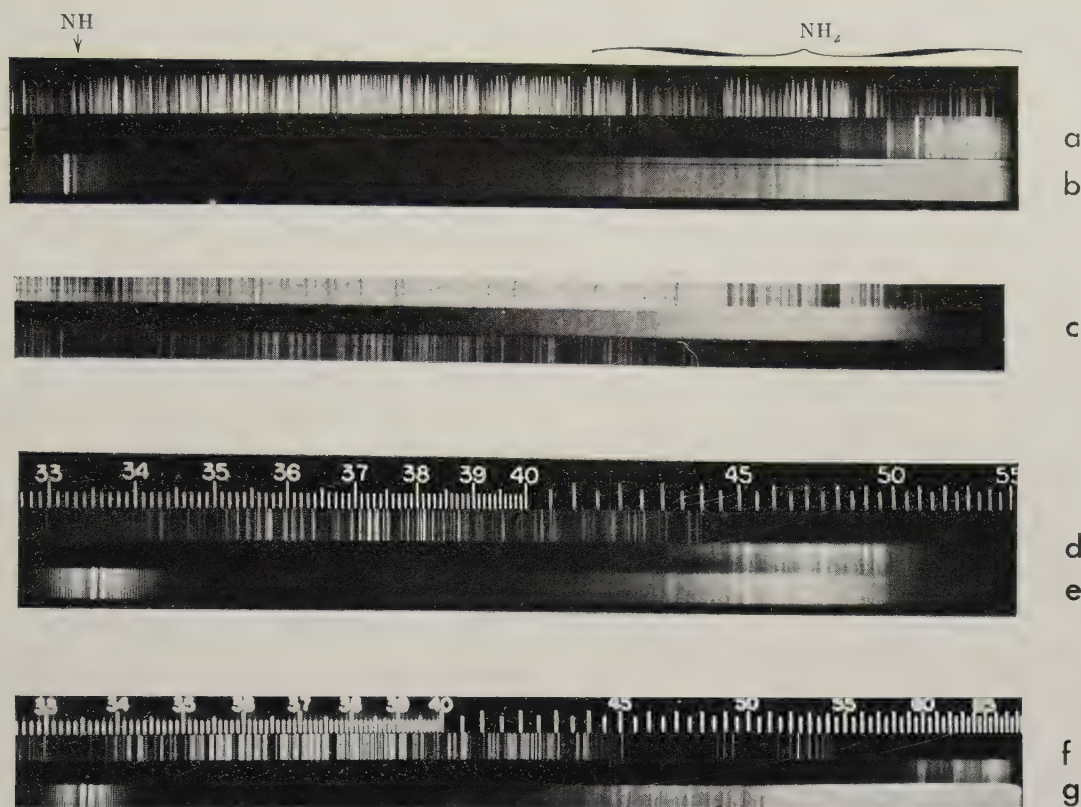
Nous sommes cependant parvenus à analyser le rayonnement de la flamme de décomposition de l'hydrazine anhydre (99,5 %) en utilisant notre dispositif d'entretien automatique d'une succession de décompositions explosives amorcées en vase clos sous l'influence de l'étincelle électrique haute fréquence et sur une pression de vapeur égale à 30 cm de mercure.

Le spectre (3 d) a ainsi été réalisé en accumulant sur la fente du spectrographe (Médium Quartz — fente 30 μ — plaques Kodak Oa — O) le rayonnement de 20 à 25 000 explosions indépendantes et successives. Le spectre 3 f légèrement sous explosé a été effectué avec une émulsion sensible jusqu'aux environs de 6 500 Å (Kodak Oa — F).

Comme dans les expériences précédentes, ces deux spectres sont caractérisés par la présence du groupe de bandes diffuses correspondant aux bandes α de l'ammoniac. À 3 360 Å et 3 370 Å apparaissent faiblement les deux têtes de bandes principales du radical NH avec une intensité relative, vis-à-vis des bandes α , toujours aussi faible que dans le meilleur spectre de la flamme de décomposition stationnaire. On ne remarque pas la présence des bandes du deuxième système positif de l'azote.

Décomposition stationnaire de l'hydrazine anhydre à très faible pression (donnée bibliographique). — Pour compléter les résultats précédents, il est important de signaler qu'à l'époque de nos dernières manipulations spectroscopiques sur l'hydrazine A. R. HALL et H. G. WOLFHARD (19) réussissaient à stabiliser la flamme de décomposition de l'hydrazine anhydre à la sortie d'un brûleur de 2 cm de diamètre et sous une pression de 2 cm de Hg. Ils en effectuaient les observations spectroscopiques suivantes : 1^{er} spectre : spectrographe Hilger Médium Quartz — fente de 60 μ — pose de 5 mn — plaque Ilford H.P. 3 → présence unique des bandes « α ».

2^e spectre : spectrographe Hilger Raman — fente de 50 μ — pose de 5 mn — plaque Zénith → « bandes α » intenses — bandes de NH très faibles.



a) Flamme de décomposition stationnaire de N_2H_4 , H_2O (150 h, pas de NH).

c) Flamme de décomposition stationnaire de l'hydrazine à 80 % (Plaque Kodak Oa — 0, 5 h, NH observé).

b, e, g) Flamme de combustion de l'ammoniac dans l'oxygène.

d) Décomposition explosive de N_2H_4 anhydre (Plaque Kodak Oa — 0, 25 000 explosions, NH observé).

f) Décomposition explosive de N_2H_4 anhydre (Plaque Kodak Oa — F, 1 000 explosions).

PLANCHE 3. — SPECTRES D'HYDRAZINE.

Ainsi qu'elles que soient les conditions expérimentales, l'émission de la flamme de décomposition de l'hydrazine se caractérise toujours par une valeur importante du rapport I_{NH_2}/I_{NH} . La participation du radical NH au mécanisme interne de cette décomposition apparaît cependant certaine. Malgré la faible intensité des émissions qui caractérisent ce radical il semble même prendre une place importante dans ce processus réactionnel si par rapport à son énergie d'excitation, on considère la valeur modérément élevée de la température de flamme de décomposition de l'hydrazine, fixée par G. PANNETIER et R. de HARTOULARY à 1 180 °C pour l'hydrate et à 1 460 °C pour une hydrazine à 15 % d'hydratation.

b) *Flammes atomiques d'hydrazine.*

L'étude spectroscopique des flammes atomiques d'hydrazine anhydre avec l'oxygène et l'hydrogène atomique ($N_2H_4/O — N_2H_4/O$), effectuée en 1955 par G. E. MOORE et ses collaborateurs, avait conduit ces auteurs aux observations du tableau XI suivant

TABLEAU XI

Réaction	Émission des bandes de			
	NH_2	NH	OH	NO
N_2H_4/O	<i>i</i>	<i>i</i>	<i>i</i>	<i>i</i>
N_2H_4/H	<i>m</i>	<i>f</i>	—	—

i: intense; *m*: intensité moyenne; *f*: faible.

En marge de nos recherches principales sur les flammes atomiques d'acide azothydrique nous avons étendu les investigations spectroscopiques de ces auteurs aux flammes atomiques d'hydrate d'hydrazine (N_2H_4 , $H_2O/O — N_2H_4$, H_2O/H).

La seule conclusion que l'on puisse déduire de ces expériences est qu'il existe une identité absolue entre les émissions spectrales des flammes atomiques correspondantes d'hydrazine anhydre et hydratée. On n'observe pas, en particulier, de variation dans l'intensité des bandes de OH, absentes dans les spectres des flammes atomiques N_2H_4/H et N_2H_4 , H_2O/H et présentes avec la même intensité dans les spectres des flammes atomiques N_2H_4/O et N_2H_4 , H_2O/O . La molécule d'eau de l'hydrate ne semble donc pas intervenir dans le processus réactionnel de flamme atomique de l'hydrazine. Étant donnée la grande probabilité de transition de la molécule OH lorsqu'elle participe intermédiairement à une réaction, on peut admettre que ce résultat met en évidence une dissociation complète de l'hydrate en hydrazine et eau en phase vapeur, contrairement aux indications anciennes de CURTIUS et SCHULTZ (60) qui permettaient de considérer l'hydrate d'hydrazine comme un composé difficilement dissociable. Ainsi ce composé, qui à l'état liquide apparaît comme relativement bien défini ne serait vraisemblablement dans cet état qu'un simple composé d'addition des deux molécules N_2H_4 et H_2O . Ces conclusions confirment les hypothèses qu'un certain nombre d'auteurs avaient déjà émises sur la stabilité de l'hydrate d'hydrazine à la suite de mesures de densité de vapeur (61) et de réfraction moléculaire (62) par exemple.

TROISIÈME PARTIE

INTERPRÉTATION PRATIQUE ET THÉORIQUE
DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUXA. — SUR LA PRÉPARATION DE L'HYDRAZINE ANHYDRE
PAR DÉSHYDRATATION D'HYDRAZINE HYDRATÉE
ET ENTRAINEMENT PAR UN INHIBITEUR GAZEUX,
A LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE ET DANS DES
CONDITIONS TOTALES DE SÉCURITÉ.

Les méthodes de préparation de l'hydrazine anhydre font appel soit à la libération de ce composé au sein d'un milieu anhydre soit à la déshydratation de l'hydrate d'hydrazine ou d'une manière plus générale d'une hydrazine partiellement hydratée.

Dans ce deuxième cas qui retiendra exclusivement notre attention, de nombreux procédés (63 à 68, 13) dont celui de RASCHIG (68) utilisant comme déshydratants des hydroxydes des métaux alcalins courants (NaOH et KOH) avaient été expérimentés. L'application industrielle de la déshydratation de l'hydrate par distillation en présence de ces lessives alcalines avait même été brevetée ainsi que diverses techniques telles que : marche continue de l'opération, récupération des solutions de soude... etc. (69 à 72). Parallèlement, d'autres chercheurs (73 à 76, 60) avaient proposé pour déshydrater les solutions d'hydrazine, les oxydes alcalino-terreux BaO et CaO qui, ainsi que les hydroxydes correspondants, sont insolubles dans l'hydrazine.

I. — Discussion sur les conditions d'emploi
de ces méthodes.

Dans la plupart des techniques que nous venons de signaler, la préparation de l'hydrazine anhydre consistait simplement à réaliser un contact hétérogène intime entre l'hydrate d'hydrazine et l'oxyde alcalin ou alcalino-terreux. La déshydratation s'effectuait alors simultanément au passage de CaO, par exemple, à l'état de $\text{Ca}(\text{OH})_2$; il suffisait de séparer ensuite le composé N_2H_4 par distillation dans des conditions convenables. Plusieurs opérations étaient cependant quelquefois nécessaires pour obtenir un produit rigoureusement anhydre, titrant 99 à 100 % en composé pur (77).

C'est au stade de la distillation que les méthodes précédentes présentaient quelques difficultés car des décompositions explosives dangereuses étaient alors susceptibles de pouvoir intervenir et avaient déjà en fait engendré un certain nombre d'accidents. Sans entrer dans le détail des conditions expérimentales particulières à chacune d'entre elles, il convient cependant de signaler, pour justifier l'intervention de tels phénomènes, qu'elles correspondaient toutes à des distillations opérant sous des pressions réduites voisines de 100 à 200 mm. de Hg (toujours inférieures par suite à une demi-atmosphère), à des températures supérieures à 100 °C et quelquefois, dans ces conditions de pression et de température, en atmosphère d'azote et d'hydrogène.

A l'appui de ces données bibliographiques, il suffisait de se reporter à nos résultats personnels sur les conditions limites inférieures de stabilité de la vapeur d'hydrazine pour constater qu'aucune des méthodes précédentes n'était absolument sûre, qu'elle soit effectuée ou non en atmosphère contrôlée d'azote ou d'hydrogène.

Nous avons en effet montré (tableau III) qu'à partir

d'une pression de vapeur limite, variant de 24 à 42 mm de Hg suivant la température, la vapeur d'hydrazine était instable. Sa décomposition amorcée en un point se propageait alors à tout le volume occupé par la vapeur en donnant lieu à des phénomènes brisants extrêmement brutaux; il suffisait en outre de peu de chose, pour amorcer accidentellement cette décomposition : un point chaud engendré par exemple par l'exothermicité de la réaction d'hydratation du déshydratant, une simple réaction exothermique sur une impureté, oxydable au contact de l'hydrazine... etc. Aussi une distillation ne pouvait elle être absolument sûre qu'à condition d'opérer en dessous des faibles pressions critiques que nous venons de rappeler et non à une demi-atmosphère. Mais alors la manipulation devenait extrêmement lente et l'appareillage compliqué.

C'est en pensant à cette instabilité de l'hydrazine que les premiers auteurs (75, 76, 78) qui s'étaient intéressés à sa préparation à l'état anhydre par distillation de l'hydrate au contact de soude potasse ou oxydes alcalino-terreux, avaient préconisé d'opérer sous pression réduite et en présence d'azote ou d'hydrogène (79). Aucun essai préalable ne semblait cependant avoir été effectué par les expérimentateurs pour vérifier si leurs atmosphères composées étaient ou non susceptibles de propager le phénomène d'autodécomposition brutale de l'hydrazine. Or, en déterminant à toutes pressions, les conditions d'inhibition de la propagation de ce phénomène par le butane l'hydrogène l'azote et l'argon, nous établissons précisément que ces préparations n'excluaient pas le risque permanent dont nous venons de parler. Le diagramme 4 précédent montrait en effet immédiatement que pour être rigoureusement sûre, une distillation d'hydrazine opérant sous une pression totale d'une demi-atmosphère et en présence d'hydrogène par exemple, devait s'effectuer sous une pression partielle d'hydrazine inférieure ou au maximum égale à 215 mm de Hg et ne pas utiliser une température de chauffage du mélange (déshydratant, hydrazine hydratée) supérieure à 80 °C, température correspondant approximativement à une tension de vapeur saturante de 215 mm de Hg. En atmosphère d'azote et dans la même condition de pression totale, la température à ne pas dépasser était de 70 °C. En prévoyant des chauffages aux environs de 110-120 °C correspondant à des tensions de vapeur d'hydrazine exagérément élevées, toutes les méthodes précédentes situaient donc très nettement le point représentatif de leur phase vapeur dans la zone de décomposition brutale de nos diagrammes 3 et 4. Il n'était par suite pas anormal d'enregistrer éventuellement des accidents spectaculaires; dans ces conditions, on comprendra aisément pourquoi en nous inspirant des résultats de nos recherches personnelles, nous avons cherché à préciser ce problème de la déshydratation d'une hydrazine hydratée et à fixer les caractéristiques d'une nouvelle technique permettant, en travaillant par entraînement, de procéder en toute sécurité pour l'opérateur.

II. — Principe de la nouvelle technique préconisée.

Reportons-nous à nouveau au diagramme 4 précédent représentant pour différentes pressions d'hydrazine, les pressions totales correspondantes du mélange (hydrazine + inhibiteur) dans les conditions limites inférieures de stabilité. Considérons plus particulièrement les points représentatifs *a b c d* des mélanges gazeux limites d'hydrazine en présence respective d'argon, azote, hydrogène et butane à la pression atmosphérique. Les pressions partielles correspondantes d'hydrazine et les températures auxquelles on peut les associer en temps que pressions de vapeur saturante sont indiquées sur le diagramme 4 (axe des abscisses); elles sont cependant mises plus clairement en évidence dans le tableau XII de la page suivante.

TABEAU XII

Mélanges (N_2H_4 + inhibiteur) à la pression atmosphérique et dans les conditions limites inférieures de stabilité

	Argon	Azote	Hydrogène	Butane
$P_{N_2H_4}$, mm de Hg	210	265	400	630
T °C de la pression de vapeur saturante d'hydrazine correspondante.....	80	85	95	110

Ces quelques remarques nous permettent de considérer maintenant le principe de la méthode de préparation de l'hydrazine anhydre, basée sur l'entraînement à la pression atmosphérique, de la vapeur déshydratée par l'un des inhibiteurs gazeux précédents. Reprenons par exemple le cas de l'hydrogène; si l'on envoie dans un récipient maintenu à une température maximum de 95 °C, contenant de l'hydrazine absorbée sur un déshydratant et ouvert à la pression atmosphérique, un courant de cet inhibiteur gazeux, il se chargera d'une pression partielle d'hydrazine correspondant au plus à la tension de vapeur saturante de ce composé à la température de l'expérience, c'est-à-dire inférieure ou égale à 400 mm de mercure. A aucun instant, d'après nos résultats, le point représentatif de la phase vapeur ne se trouvera dans une zone dangereuse et il suffira dans une autre partie de l'appareil de réfrigérer suffisamment le courant gazeux pour condenser la totalité de l'hydrazine entraînée.

Cette méthode est évidemment applicable à un déshydratant et un gaz porteur quelconque, à condition de se placer, à la pression atmosphérique, dans des conditions de température convenables ne dépassant pas notamment celles du tableau précédent pour l'argon, l'azote et le butane. Ce tableau et le diagramme 4 montrent cependant que pour entraîner une pression partielle aussi élevée que possible d'hydrazine et opérer par suite avec une vitesse de distillation satisfaisante, on a intérêt à utiliser le gaz porteur dont le pouvoir inhibiteur est le plus marqué, le butane par exemple ou l'hydrogène en second lieu. D'ailleurs, il est à prévoir que le courant d'inhibiteur gazeux envoyé sur ou dans la masse du déshydratant avec une certaine vitesse, ne se chargera pas de la pression de vapeur saturante d'hydrazine à la température correspondante mais d'une pression partielle légèrement inférieure; si la méthode n'en demeure que plus sûre, il faudra par contre employer un peu plus d'inhibiteur que la quantité que l'on pourrait théoriquement calculer.

III. — Réalisation expérimentale de cette nouvelle technique.

Examinons brièvement les caractéristiques expérimentales de la préparation de laboratoire, réalisée sur la base des considérations précédentes par G. PANNETIER, R. de HARTOULARY et J. GUENOT à partir des inhibiteurs gazeux hydrogène et butane. Nous l'avons régulièrement utilisée depuis, pour les besoins de nos recherches sur l'hydrazine anhydre ou de concentration supérieure à celle de l'hydrate, sans jamais enregistrer le moindre incident.

Les expériences ont été réalisées à partir de l'hydrate (64,5 % de N_2H_4) dont la production au stade commercial est actuellement satisfaisante et sous l'influence déshydratante de la chaux vive fraîchement préparée et finement broyée. G. PANNETIER et R. de HARTOULARY avaient en effet proposé, peu de temps auparavant (76) la substitution de la chaux à l'oxyde de baryum ou à la baryte et en avaient préconisé les conditions d'emploi les plus satisfaisantes.

La préparation de l'hydrazine anhydre s'effectue en deux temps :

a) *Réalisation d'un mélange intime entre l'hydrate d'hydrazine et la chaux vive.*

Pour éviter le transvasement désagréable, dangereux et à pertes, au contact inévitable de l'air et de l'humidité

atmosphérique — du mélange après préparation, il est effectué directement en atmosphère parfaitement inhibitrice d'azote dans le récipient A de la figure 16 où il sera soumis ultérieurement à l'influence contrôlée de la température et du gaz d'entraînement.

Après avoir été introduit dans A, par petites fractions successives correspondant approximativement à 10 cm³ d'hydrazine et à la quantité correspondante de chaux (agitée manuellement avant l'introduction de la fraction suivante) le mélange est ensuite soumis à une homogénéisation par agitation mécanique, d'une durée de 1 h environ. La fixation de l'eau de l'hydrate, si elle n'était pas déjà faite s'effectue alors d'une manière aussi parfaite que possible.

Ce faisant, le manipulateur peut être amené à prendre toutes précautions pour éviter une élévation intempestive de température provoquée par la chaleur d'hydratation de la chaux vive.

b) *Entraînement par l'inhibiteur gazeux.*

Il est effectué par l'intermédiaire du dispositif — par lui-même très explicite — de la figure 16, réalisé entièrement en verre pyrex avec des jonctions rodées étanches à l'atmosphère extérieure. Les différents organes sont soigneusement purgés à l'azote avant leur mise en place. Le récipient A, traversé de bas en haut et aussi uniformément que possible dans tout son volume, par le courant gazeux d'entraînement, est du type laveur à verre fritté (volume utile 1 000 cm³ — diamètre de la plaque de verre fritté 12 cm). Il permet de préparer, en une seule manipulation, des quantités d'hydrazine voisines de 100 cm³.

Résultats. — Dans ces conditions expérimentales G. PANNETIER, R. de HARTOULARY et J. GUENOT ont montré qu'il était possible de préparer une hydrazine titrant 100 % en composé pur.

a) En une seule opération, en utilisant 4,5 fois la quantité de chaux vive théoriquement suffisante à l'absorption de toute l'eau de l'hydrate $N_2H_4 \cdot H_2O$ à l'état de $Ca(OH)_2$ (252 g de chaux vive pour 50 g d'hydrate). Les rendements sont alors voisins de 80 % avec l'hydrogène et de 75 % avec le butane.

b) En deux opérations successives, en traitant tout d'abord l'hydrate par 1,5 fois le poids de CaO théoriquement nécessaire à sa déshydratation complète; on obtient ainsi de l'hydrazine à 95-96 % seulement de concentration. Une seconde distillation dans les mêmes conditions est alors nécessaire pour éliminer toute l'eau. Les rendements sont meilleurs que dans le cas précédent et demeurent voisins de 100 % avec l'hydrogène, de 96 % avec le butane.

La supériorité sensible de l'hydrogène sur le butane au point de vue rendement, contrairement à ce que pourrait permettre de penser l'examen des propriétés inhibitrices de ces deux corps, peut vraisemblablement être attribuée à la densité particulièrement faible de ce composé qui facilite l'homogénéisation de sa diffusion à travers le mélange pulvérulent (hydrazine + déshydratant).

IV. Considérations critiques.

A l'échelle du laboratoire, la technique précédente présentait beaucoup d'avantages; relativement simple à mettre en pratique et peu onéreuse par le peu de valeur de la chaux utilisée comme agent déshydratant, que l'on pouvait en outre facilement régénérer en fin de manipulation,

elle était d'autre part rigoureusement sûre et sans danger si l'on respectait les conditions de température qu'elles-mêmes étaient sous la dépendance étroite du diagramme précisant les conditions d'inhibition de l'autodécomposition de l'hydrazine par l'inhibiteur utilisé.

finale du mélange réalisée — comme l'ont précisé ultérieurement à ce brevet G. PANNETIER et M. BULTINGAIRE-LABORDE (43) au cours de considérations expérimentales détaillées sur une méthode de préparation utilisant le benzène comme inhibiteur — en mettant successivement

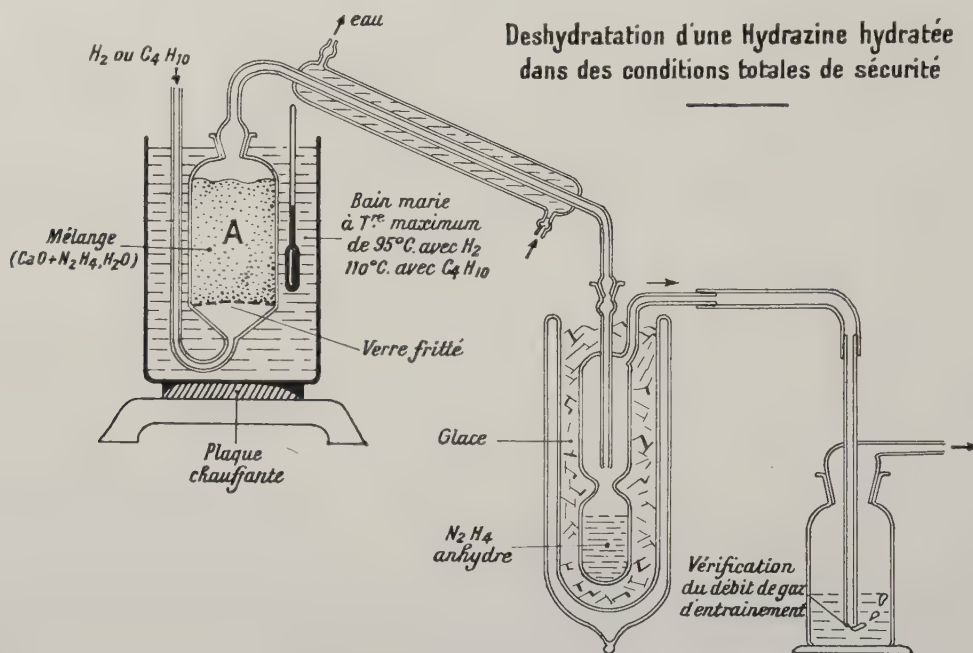


Fig. 16.

Sa réalisation pratique à l'échelle industrielle, par ailleurs, n'était pas inconcevable. Elle se heurtait cependant à un certain nombre de problèmes pratiques plus ou moins délicats à résoudre et consécutifs à la nécessité d'avoir :

a) à réaliser en phase hétérogène (solide en excès + liquide) un mélange intime entre l'hydrazine et le déshydratant tout en se préservant contre les échauffements intempestifs, engendrés quelquefois localement par une réaction rapide de déshydratation ;

b) à assurer au mieux et malgré toutes les complications expérimentales que cela risquait d'entraîner en opérant sur de grands volumes, la diffusion de l'inhibiteur gazeux dans tout le mélange hétérogène précédent ;

c) à respecter impérieusement pour la sécurité de la préparation, des conditions maximum de température aussi bien dans la phase gazeuse qu'au sein du mélange hétérogène.

Les deux premières complications expérimentales attachées à cette technique, publiée en février 1956, étaient partiellement évitées dans une technique très voisine signalée en novembre 1955 dans le brevet français de la société Olin Ind. Inc. (41) dont nous avons déjà parlé au cours de notre étude sur les conditions de stabilité de l'hydrazine. Les inhibiteurs utilisés n'étaient plus alors des composés gazeux à bas point d'ébullition, tels que ceux que nous avons personnellement considérés, mais des hydrocarbures saturés liquides introduits sous cette forme dans un simple ballon à distiller (remplaçant le récipient A de la figure 16) avec le déshydratant pulvérisé solide et l'hydrate d'hydrazine. L'homogénéisation

en présence en quantités convenables et sous l'influence d'une agitation mécanique continue, le déshydratant l'inhibiteur puis en dernier lieu l'hydrazine, était alors facilitée. Elle permettait d'autre part d'assurer en une seule opération le contact intime de l'hydrazine aussi bien avec le déshydratant qu'avec l'inhibiteur en diminuant en outre le danger présenté par les échauffements locaux, la capacité et la conductibilité thermique du mélange étant ici beaucoup plus grandes.

Les indications du brevet, ne précisant cependant pas si les inhibiteurs liquides qu'il semblait préconiser, permettaient d'éliminer toutes conditions limites de température pour maintenir les manipulations dans des conditions de sécurité totale vis-à-vis de la décomposition brutale de l'hydrazine anhydre. On peut actuellement confirmer ce point en se reportant aux diagrammes de limite d'inflammabilité (diag. 5) de l'hydrazine en présence de benzène, toluène, xylène, hexane, heptane que G. PANNETIER et M. BULTINGAIRE-LABORDE devaient effectuer peu de temps après. Sur chacun d'entre eux, une deuxième courbe en pointillés (courbe des tensions de vapeur) a été tracée. L'abscisse de l'un de ses points est une tension de vapeur d'hydrazine à laquelle correspond, si la pression en question est considérée comme saturante, une température bien déterminée ; l'ordonnée correspondante est pour cette température la somme des pressions de vapeur saturante de l'inhibiteur et de l'hydrazine anhydre.

On constate alors sur ces diagrammes que la courbe des tensions de vapeur est toujours dans la partie du plan qui correspond à la région où une décomposition ne peut se propager. En d'autres termes, la tension de vapeur de l'un des inhibiteurs liquides précédents, augmentant en même temps que celle de l'hydrazine, est toujours suffi-

sante pour maintenir au-dessus d'un mélange liquide non miscible et en proportions quelconques de cet inhibiteur avec l'hydrazine, placé en enceinte fermée, une tension de vapeur du mélange gazeux, correspondant, quelle que soit la température, à un rapport des deux pressions partielles composantes tel qu'il ne puisse y avoir inflammation au sens où nous l'avons défini.

Ceci est en particulier valable, lorsque le ballon à distiller classique dans lequel, comme nous venons de le voir, on peut manipuler avec ces inhibiteurs liquides, est en relation avec l'atmosphère extérieure et contient en plus au départ, un tiers corps minéral qui n'est là que pour se combiner chimiquement à l'eau de l'hydrate d'hydrazine et mettre seulement en liberté l'hydrazine anhydre.

Pour une température T_d , de début de distillation, correspondant à une pression totale des vapeurs saturantes égale à la pression atmosphérique, on est évidemment d'après ce que nous venons de voir dans des conditions de sécurité.

Il en est de même pour une température supérieure à T_d qu'il est nécessaire de maintenir pour entretenir une vitesse de distillation convenable. On conçoit aisément, en effet, que le rapport des pressions partielles d'hydrazine et d'inhibiteur prenne alors dans la phase gazeuse (toujours obligatoirement maintenue à une pression voisine de la pression atmosphérique) une valeur égale au rapport des pressions de vapeur saturante à la température de l'expérience. Or pour un mélange (hydrazine-inhibiteur) à cette température et à pressions de vapeurs saturantes (pour lequel la pression totale serait normalement supérieure à la pression atmosphérique) ce rapport des pressions de vapeurs saturantes correspond, d'après ce qui précède, à un point de la zone de stabilité. Comme les limites d'inflammabilité, pour les inhibiteurs liquides, sont pratiquement indépendantes de la pression (voir 2^e partie de ce mémoire), le point correspondant à une même valeur du rapport des pressions partielles mais à une pression totale inférieure (égale à la pression atmosphérique par exemple) se situe aussi dans la zone de stabilité.

Pour des températures inférieures à T_d auxquelles est soumis le mélange lors de la montée en température ou de baisses accidentelles de chauffage, les conditions de stabilité ne sont plus *a priori*, aussi satisfaisantes. Le rapport des pressions partielles d'hydrazine et d'inhibiteur demeure bien dans la zone de stabilité du diagramme 5 correspondant mais la pression totale de ces deux vapeurs saturantes devient inférieure à la pression atmosphérique; des rentrées d'air sont obligatoirement à prévoir dans l'appareil, modifiant dans des conditions qui n'ont pas été envisagées expérimentalement les données des diagrammes 5 précédents. Il est cependant aisé d'éliminer, du point de vue sécurité de l'opérateur, cette condition limite inférieure de température ($T \geq T_d$), en prévoyant un léger balayage d'azote à travers l'appareil dont on pourrait d'ailleurs imaginer facilement, sous l'angle industriel, la commande automatique, suivant que la température serait supérieure ou inférieure à T_d .

Avant de terminer ces quelques considérations sur les inhibiteurs liquides, il faut également signaler que pour écarter systématiquement, lors de leur utilisation, tout risque de décomposition explosive de la phase vapeur, il y a encore lieu d'employer, au départ, un volume d'inhibiteur bien supérieur à celui qui permettrait théoriquement l'entraînement de la totalité de l'hydrazine utilisée.

Le procédé idéal, pour l'industrialisation de la préparation de l'hydrazine anhydre par déshydratation de l'hydrate, consisterait évidemment à utiliser un déshydratant liquide, qui pourrait même éventuellement jouer le rôle d'inhibiteur. Le mélange (hydrazine + déshydratant + inhibiteur), effectué alors en phase rigoureusement homogène, il deviendrait possible de concevoir une technique de déshydratation opérant en régime continu. Il ne semble pas que les essais ayant été effectués dans ce but, avec l'aniline notamment (80), aient conduit jusqu'ici, à des applications industrielles importantes.

B. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DES RADICAUX NH ET ND

I. — Identification des nouvelles bandes observées par spectroscopie d'émission à partir des acides N_3H et N_3D

(tableau X)

Considérant la nature diatomique probable du ou des émetteurs responsables de ces bandes, nous avons utilisé directement la méthode d'identification par essais de classification en schéma vibrationnel, sur laquelle nous donnerons tout d'abord quelques précisions théoriques succinctes, dont l'utilité ne se limitera pas d'ailleurs à ce seul paragraphe.

Aspect théorique. — Le nombre d'onde ν cm⁻¹ d'une raie quelconque émise par une molécule diatomique est donné par

$$\nu \text{ cm}^{-1} = \nu_e + \nu_r + \nu_r$$

où ν_e , ν_r et ν_r représentent respectivement l'énergie électronique, de vibration et de rotation de la molécule.

La caractérisation de la structure vibrationnelle d'une transition électronique déterminée ($\nu_e = C^{te}$) ne doit tenir compte que de l'énergie de vibration ν_e et être par suite effectuée à partir du nombre d'onde ν_0 cm⁻¹ de l'origine de chaque bande de vibration, correspondant à des niveaux de rotation d'énergie nulle ($F' = F'' = 0$, c'est-à-dire $\nu_r = 0$). ν_0 ne peut en toute rigueur, être déterminée que par l'analyse rotationnelle et les valeurs indiquées dans le tableau X précédent correspondent en fait aux têtes des bandes observées; pour les branches R et P ces têtes de bandes se différencient généralement très nettement de la raie origine. Cependant, de l'expression

$$Q(J) = \nu_0 + (B'_e - B''_e)J + (B'_e - B''_e)J^2 \quad (1)$$

des nombres d'onde des raies de rotation de la branche Q d'une bande de vibration (ν' , ν'') donnée, il apparaît que la tête [sommet de la parabole (1)] de chaque bande de cette branche, se situe à

$$Q_{tête}(J) = \nu_0 - 1/4 (B'_e - B''_e)$$

c'est-à-dire étant données, les valeurs habituellement faibles de $B'_e - B''_e$, très près de l'origine correspondante.

Ainsi, seules les têtes des bandes de la branche Q, peuvent être utilisées pour l'étude, dans des conditions de précision satisfaisantes, de la structure vibrationnelle d'une transition électronique donnée.

Cela étant, si l'on néglige les termes cubiques et supérieurs qui traduisent l'écart entre la dynamique réelle de la molécule diatomique et le modèle de l'oscillateur anharmonique employé, le nombre d'onde $\nu(\nu' \nu'')$ de l'origine d'une bande de vibration correspondant à une transition $\nu' \rightarrow \nu''$ entre deux niveaux électroniques d'une molécule diatomique est donné par la relation à deux constantes

$$\nu(\nu' \nu'') = \nu_e + \omega'_e (\nu' + 1/2) - \omega'_e x'_e (\nu' + 1/2)^2 - [\omega''_e (\nu'' + 1/2) - \omega''_e x''_e (\nu'' + 1/2)^2] \quad (2)$$

où ω'_e et ω''_e représentent respectivement les fréquences fondamentales de vibration des états électroniques supérieur et inférieur; $\omega'_e x'_e$ et $\omega''_e x''_e$ les constantes d'anharmonicité de ces deux états.

Par suite, en groupant les $\nu(\nu' \nu'')$ des différentes bandes de vibration d'un même système électronique dans un

schéma à double entrée (ν' et ν''), il est possible de mettre facilement en évidence l'invariabilité du facteur

$$\Delta G'(\nu' + 1/2) = \nu(\nu' + 1, \nu'') - \nu(\nu', \nu'') = \omega_e' - 2(\nu' + 1)\omega_e'x_e'$$

quel que soit ν'' , puis du facteur

$$\Delta G''(\nu'' + 1/2) = \nu(\nu', \nu'') - \nu(\nu', \nu'' + 1) = \omega_e'' - 2(\nu'' + 1)\omega_e''x_e''$$

quel que soit ν'

et dans le cas d'une classification expérimentale d'appliquer cette propriété à la réalisation du schéma correspondant à la branche Q d'une même transition électronique.

Classification expérimentale. — De l'observation du tableau X il résulte effectivement que les différentes bandes qu'il contient à l'exception de celles correspondant aux 1^o, 3^e, 5^o, 7^o et dernière lignes, peuvent être classées d'une manière satisfaisante avec les bandes Q(0, 0) et Q(1, 1) du système $^3\Pi - ^3\Sigma$ en deux schémas vibrationnels authentifiant avec certitude leur appartenance à une branche Q de la transition $^3\Pi - ^3\Sigma$ du radical NH (schéma 1) et du radical ND (schéma 2).

Schéma 1 (NH).

$\nu'' \backslash \nu'$	0	1	2
0	29 753 3 014	3 109 26 644 3 014	26 644 3 014
1	32 767'	3 109 29 658 2 840	2 950 26 708 2 837
2		32 498 2 953	29 545

Schéma 2 (ND).

$\nu'' \backslash \nu'$	0	1	2
0	29 806 2 241	27 482 2 240	
1	32 047	2 325 29 722 2 146	2 220 27 502 2 138
2		31 868 2 228	29 640 2 027
3			31 667

Les autres bandes du tableau X correspondraient, avec les têtes R (0, 0) et R (1, 1) de NH et ND signalées dans le tableau IX, aux têtes des branches R et P de cette même

transition. Bien que leur caractérisation ne puisse être établie avec certitude par classification vibrationnelle, il semble cependant que l'on puisse les attribuer aux transitions de vibration suivantes

	NH	ND
R (1, 0)	3 023,0	3 100,0
R (2, 1)	3 054,7	3 122,0
R (3, 2)		3 141,9
R (2, 2)		3 336,0
P (0, 1)	3 803,8	3 676,3

La bande ND observée à 3 141,9 Å, concorde bien avec la position théorique approximative de la bande R (3, 2) prévue à $3\,143 \pm 2$ Å mais la proximité de la bande Q_{ND} (2, 1) ne nous permet pas de juger avec certitude de sa structure rotationnelle ni de déterminer s'il ne s'agit pas d'une juxtaposition heureuse des raies de rotation.

A l'appui de cette classification vibrationnelle, il y a lieu de signaler que l'orientation de toutes les bandes qui viennent d'être considérées, dégradées soit vers l'UV, soit vers l'IR, concorde bien avec les valeurs respectivement positives ou négatives du facteur $B_{\nu'} - B_{\nu''}$ que l'on peut déduire des travaux de G. W. FUNKE (55, cf. tableau XIV). La répartition très marquée, malgré le nombre encore relativement restreint de bandes observées, des maxima d'intensité aux bandes de la séquence principale $\nu' - \nu'' = 0$, confirme d'autre part les conclusions que l'on pourrait déduire de l'application du principe de FRANK-CONDON aux deux niveaux électroniques $^3\Pi$ et $^3\Sigma$ de NH ou de ND pour lesquels r_e prend la même valeur.

En résumé, il résulte de cette étude expérimentale, la mise en évidence de deux nouvelles séquences

$$\nu' - \nu'' = -1 \quad \text{et} \quad +1$$

de la transition $^3\Pi - ^3\Sigma$ de NH et ND. Cette transition électronique étant de multiplicité 3, chacune des bandes du tableau X serait en réalité triple et les têtes des bandes les plus intenses, effectivement mesurées, appartiendraient soit aux composantes Q₁ et (R₁ R₂ R₃) pour les séquences +1 et 0 (55), soit aux composantes Q₃ et (P₁ P₂ P₃) pour la séquence -1; nous serons personnellement amenés à confirmer cette hypothèse pour certaines bandes à l'issue d'un examen plus approfondi de leur structure fine. Nous pouvons ainsi donner le tableau général XIII des différentes bandes actuellement connues de la transition $^3\Pi - ^3\Sigma$.

TABLEAU XIII

Têtes de bandes de la transition électronique $^3\Pi - ^3\Sigma$ de NH et ND.

NH		ND		Dégradée	Tête	ν'	ν''
λ air (Å)	ν (cm ⁻¹)	λ air (Å)	ν cm ⁻¹				
Séquence $\nu' - \nu'' = +1$							
3 023,0	33 070	3 100,0	32 249	Rouge	R	1	0
3 051,0	32 767	3 119,5	32 047	R	Q	1	0
3 054,7	32 727	3 122,0	32 022	R	R(?)	2	1
3 076,2	32 498	3 137,0	31 868	R	Q	2	1
		3 141,9	31 819	R	R(?)	3	2
		3 157,0	31 667	R	Q	3	2
Séquence $\nu' - \nu'' = 0$							
281,0	30 470	3 302,5	30 271	R	R(?)	0	0
307,5	30 225	3 317,0	30 139	R	R(?)	1	1
		3 336,0	29 967	R	R(?)	2	2
3 360,0	29 753	3 354,1	29 806	R	Q	0	0
3 370,9	29 658	3 363,5	29 722	R	Q	1	1
3 383,5	29 545	3 372,8	29 640	R	Q	2	
Séquence $\nu' - \nu'' = -1$							
3 743,2	26 708	3 635,0	27 502	Violet	Q	1	2
3 752,1	26 644	3 637,7	27 482	V	Q	0	1
3 803,8	26 282	3 676,3	27 194	V	R	0	

II. — Application à l'étude analytique de la transition ${}^3\Pi-{}^3\Sigma$ de NH et ND.

Les résultats de la classification précédente nous permettent de considérer l'analyse vibrationnelle et éventuellement rotationnelle de la transition envisagée ici, à partir de bases expérimentales beaucoup plus étendues qu'elles ne l'avaient jamais été précédemment.

1. Exposé bibliographique des recherches antérieures.

Bien avant nos recherches personnelles sur l'acide azothydrique, le système ${}^3\Pi-{}^3\Sigma$ de NH avait déjà fait l'objet d'un certain nombre de recherches expérimentales et théoriques. Jusqu'aux environs de 1936, ces recherches se sont particulièrement orientées vers l'étude du seul groupe de bandes alors bien connu de cette transition : les bandes (0, 0) et (1, 1) situées respectivement à 3 360

C'est ainsi que, en conclusion d'une analyse du système ${}^1\Pi-{}^1\Delta$ de NH, NAKAMURA et SHIDEI (86) avaient admis pour les deux états électroniques correspondants une valeur moyenne du facteur $\omega_e r_e^2$ égale à $3\,300.10^{-24}\text{ cm}^{-1}$; supposant que ce facteur demeurerait sensiblement constant pour les différents états électroniques de la molécule NH, ils avaient préconisé les valeurs de $2\,950\text{ cm}^{-1}$ et $2\,830\text{ cm}^{-1}$ pour les fréquences fondamentales de vibration des niveaux ${}^3\Pi$ et ${}^3\Sigma$ respectivement. Les données de l'analyse rotationnelle des bandes (0, 0) et (1, 1) (${}^3\Pi-{}^3\Sigma$) effectuée par FUNKE, conduisaient également, en appliquant la relation $D_e = 4B_e^3/\omega_e^2$ valable pour un oscillateur harmonique uniquement, à des valeurs correspondantes de ω_e voisines de $3\,300\text{ cm}^{-1}$.

Calcul des constantes de vibration.

A partir de la relation à deux constantes (2) et des schémas vibrationnels 1 et 2 du paragraphe précédent, on peut établir les relations

	(NH)	(ND)
État ${}^3\Pi$	$\Delta G'_{1/2} = \nu_1, v'' - \nu_0, v'' = \omega_e' - 2\omega_e' x_e' = 3\,014\text{ cm}^{-1}$	$2\,240\text{ cm}^{-1}$
	$\Delta G'_{1\ 1/2} = \nu_2, v'' - \nu_1, v'' = \omega_e' - 4\omega_e' x_e' = 2\,839$	$2\,142$
État ${}^3\Sigma$	$\Delta G''_{1/2} = \nu_{v', 0} - \nu_{v', 1} = \omega_e'' - 2\omega_e'' x_e'' = 3\,109$	$2\,324$
	$\Delta G''_{1\ 1/2} = \nu_{v', 1} - \nu_{v', 2} = \omega_e'' - 4\omega_e'' x_e'' = 2\,952$	$2\,224$

et $3\,370\text{ Å}$, généralement très intenses et qui constituent la caractéristique la plus apparente de la plupart des spectres de combustion, décharge... etc., effectués en phase gazeuse en présence d'azote et d'hydrogène. Observées tout d'abord par EDER (81) dans la flamme de l'ammoniac et par LEWIS (82) dans un tube contenant, soit de l'ammoniac soit un mélange d'azote et d'hydrogène, elles ont été ensuite l'objet de recherches plus approfondies de la part de FOWLER et GRÉGORY (83), HULTHEN et NAKAMURA (84), puis de PEARSE (85) qui les a attribuées à une transition ${}^3\Pi-{}^3\Sigma$. Enfin, en 1935 G. W. FUNKE (55) en a effectué une analyse rotationnelle détaillée, caractérisant de façon certaine l'émetteur et la transition électronique.

Dans cette même période cependant, il faut situer les observations nouvelles mais incomplètes et encore imprécises de GLEU (47), résultant de ses travaux sur la décomposition thermique d'un mélange de ($\text{N}_3\text{H} + \text{N}_3\text{Cl}$) et sur la base desquelles nous avons développé nos recherches spectroscopiques personnelles. Nous en avons déjà indiqué les principales caractéristiques (2^e partie, chap. IV).

Depuis 1936, aucune étude ne semblait avoir été envisagée pour apporter une contribution nouvelle à la connaissance de la transition ${}^3\Pi-{}^3\Sigma$ de NH.

Pour le radical ND, les têtes de bandes Q (0, 0) et Q (1, 1) ont été mesurées en 1950 par CHAUVIN et LEACH (56); la détermination des têtes R correspondantes, résulte du présent travail et actuellement, aucune analyse rotationnelle ne semble avoir été effectuée de ces deux bandes (0, 0) et (1, 1) de ND.

2. Analyse vibrationnelle.

Par suite du nombre très restreint de niveaux vibrationnels, mis en évidence par les expérimentateurs dont nous venons de présenter brièvement les travaux, il n'avait jamais été possible d'envisager l'analyse vibrationnelle de la transition ${}^3\Pi-{}^3\Sigma$ de NH et ND; seules, quelques valeurs très approximatives de la fréquence fondamentale ω_e de NH, déduites de la connaissance des constantes de vibration et de rotation de différents niveaux électroniques de cette molécule et de l'application de relations empiriques très souvent grossières et sans justification théorique, avaient été proposées.

et en déduire les valeurs suivantes pour les constantes de vibration ω_e et $\omega_e x_e$.

	État ${}^3\Pi$		État ${}^3\Sigma$	
	$\omega_e\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\omega_e x_e\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\omega_e\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\omega_e x_e\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
NH ..	3 188	87,5	3 266	78,5
ND ..	2 338	49	2 424	50

REMARQUE. — Nous avons signalé dans le tableau X, la diminution très marquée de l'intensité de la bande (2, 1) et plus particulièrement (3, 2) de NH par rapport aux bandes correspondantes de ND dans les spectres de flamme atomique.

Il est possible qu'il s'agisse là d'un simple effet de température dont dépendrait pour une méthode d'excitation donnée, la population des différents niveaux vibrationnels de l'état électronique supérieur ${}^3\Pi$ et par suite l'intensité de chaque bande.

Dans l'hypothèse d'un équilibre thermique existant au sein de la réaction, on peut également expliquer cette particularité à l'aide des résultats de l'analyse précédente et de la loi de distribution des intensités de MAXWELL-BOLTZMANN d'après laquelle le nombre de molécules présentes dans chaque état vibrationnel serait proportionnel au facteur $e^{-E/kT}$. La constante de vibration $\omega_e(\text{ND})$ étant inférieure à $\omega_e(\text{NH})$, le niveau de vibration $v'(\text{ND})$ correspond ainsi à une énergie inférieure à celle du niveau correspondant de NH et par suite à une population plus importante. En prenant $T = 2\,000\text{ °K}$ et en se référant, pour les deux molécules isotopiques considérées, à l'énergie de leur niveau de vibration $v'' = 0$ dont la dépendance avec la masse nucléaire peut ici être négligée (cf. chapitre, énergie de dissociation) on obtient ainsi

$$\text{pour la bande (2,1)} \quad \frac{I_{\text{ND}}}{I_{\text{NH}}} \approx \frac{e^{-34292/kT}}{e^{-35607/kT}} = 2,6$$

$$\text{pour la bande (3,2)} \quad \frac{I_{\text{ND}}}{I_{\text{NH}}} \approx \frac{e^{-36211/kT}}{e^{-38259/kT}} = 4,3$$

D'un autre point de vue, les têtes de bande de NH étant

plus éloignées de la bande origine, correspondent à une énergie rotationnelle plus élevée et sont par suite normalement plus faibles que les bandes correspondantes de ND.

3. Sur la structure rotationnelle des bandes (0, 1) et (1, 0) transition ${}^3\Pi - {}^3\Sigma$ du radical NH.

Cette étude a été effectuée exclusivement à partir de la flamme atomique N_3H/H . Malgré les avantages présentés par cette technique expérimentale pour l'enregistrement convenable, sous une grande dispersion, des émissions les plus faibles du système ${}^3\Pi - {}^3\Sigma$ de NH, l'analyse des bandes (0, 1) et (1, 0) de ce radical, abordée dans ce paragraphe résulte encore d'observations effectuées à partir de dispersions relativement faibles et d'expositions souvent insuffisantes, étant donnée l'intensité de certaines

La détermination des constantes de rotation a été effectuée par G. W. FUNKE d'après les méthodes graphiques habituelles et à partir de l'expression :

$$F(K) = B_v K(K+1) + D_v K^2 (K+1)^2 + F_v K^3 (K+1)^3 \quad (3)$$

du terme de rotation. Il s'est particulièrement intéressé à déterminer des valeurs moyennes des constantes en considérant dans l'état inférieur les composantes F_2 ($K=J$) et dans l'état supérieur les niveaux intermédiaires

$$\frac{F'_c(K) + F'_d(K)}{2}$$

de la composante ${}^3\Pi_1$ ($K=J$), introduisant ainsi une valeur moyenne du « dédoublement Λ ».

Il a obtenu les valeurs du tableau XIV.

TABLEAU XIV

Transition ${}^3\Pi_1 - {}^3\Sigma^-$ de NH. Constantes de rotation calculées par G. W. FUNKE.

État électronique	v	B_v	D_v	F_v	B_c	α	r_c
${}^3\Pi$	0	16,29	$-1,72 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-8}$	16,65	0,72	$1,04 \cdot 10^{-8}$
	1	15,57	$-1,77 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-8}$			
${}^3\Sigma$	0	16,33	$-1,67 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-8}$	16,65	0,64	
	1	15,69	$-1,65 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-8}$			

branches rotationnelles; elle précise néanmoins les caractéristiques principales de la structure des deux bandes considérées mais son intérêt réside beaucoup plus dans une confirmation de la classification vibrationnelle précédente et en particulier dans une caractérisation définitive de la bande P (0, 1) non encore identifiée avec certitude.

Les données expérimentales de G. W. Funke. Les analyses effectuées par G. W. FUNKE en 1935 sur les bandes (0, 0) et (1, 1) ont permis d'établir que le système de NH à 3 360 Å correspondait à une transition entre un état électronique supérieur ${}^3\Pi_1$ inversé, pour lequel on a donc ${}^3\Pi_0 > {}^3\Pi_1 > {}^3\Pi_2$, très voisin d'autre part du cas (b) de HUND et un état électronique inférieur ${}^3\Sigma^-$ qui, comme tous les états pour lesquels $\Lambda = 0$ relève strictement du cas (b) de HUND précédent.

Le schéma approximatif 3 de quelques niveaux de rotation de cette transition de triplets, montre que l'on est ainsi amené à considérer pour son étude les nombres quantiques de rotation :

$K = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots$ etc... ($\vec{K}$ résultante de $\vec{\Lambda}$ et $\vec{N}$), et $J = K + 1, K, K - 1$ ($\vec{J}$ résultante de $\vec{K}$ et $\vec{S}$, ici $S = 1$).

Le premier niveau de rotation de l'état supérieur ${}^3\Pi$ est $K = \Lambda = 1$ et par suite les raies P (0), P (1) et Q (0) (raie origine) sont absentes. Comme dans toutes transitions entre cas (b) de HUND, seules les branches principales de triplets (P_1, P_2, P_3), (Q_1, Q_2, Q_3), (R_1, R_2, R_3), correspondant à $\Delta K = \Delta J = 0, \pm 1$ peuvent être observées avec une intensité appréciable. Pour la bande (0, 0), G. W. FUNKE a cependant réussi à mesurer quelques raies des branches $P_{Q_{23}}$ et $R_{Q_{21}}$. Enfin, Λ étant différent de zéro dans l'état ${}^3\Pi$, on y observe le « dédoublement Λ » des niveaux de rotation, résultant d'une interaction entre la rotation des noyaux et celle des électrons sur leurs orbites. En raison de la règle de sélection n'autorisant que les transitions $+$ $\rightarrow$ $-$, on peut constater sur le schéma 3 que ce phénomène n'entraîne pas ici le dédoublement des raies de rotation auquel on pourrait s'attendre. Il introduit néanmoins un décalage à considérer dans les relations de combinaison relatives à l'état supérieur, car sa valeur peut dépasser 10 cm^{-1} pour les grandes valeurs de K .

Pour les bandes (0, 0) et (1, 1) G. W. FUNKE a également signalé que seules les branches Q_1 et $R_1 R_2 R_3$ formaient des têtes visibles.

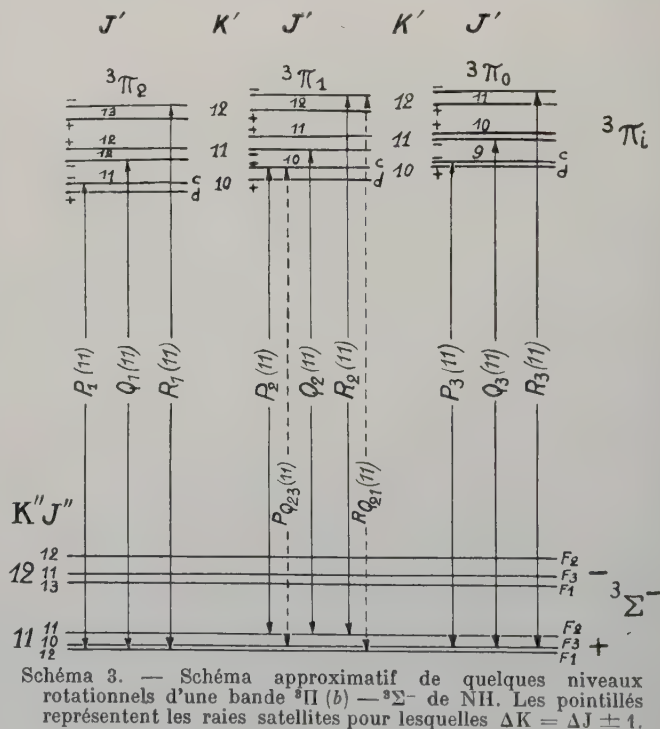


Schéma 3. — Schéma approximatif de quelques niveaux rotationnels d'une bande ${}^3\Pi(b) - {}^3\Sigma^-$ de NH. Les pointillés représentent les raies satellites pour lesquelles $\Delta K = \Delta J \pm 1$.

Structure des bandes (0, 1) et (1, 0).

Nous nous sommes particulièrement intéressés dans l'exposé qui suit à établir une comparaison entre la structure des branches principales ($\Delta K = \Delta J = 0 \pm 1$) des bandes (0, 1) et (1, 0) et la structure des branches correspondantes des bandes (0, 0) et (1, 1) analysées par G. W. FUNKE, en utilisant les relations de combinaison exis-

tant entre les raies de rotation de deux bandes d'un même système électronique, ayant soit le même état de vibration supérieur, soit le même état de vibration inférieur.

La plupart des raies de rotation observées n'ayant pas été résolues intégralement en leur système triplet, des valeurs moyennes des nombres d'ondes, correspondant au milieu de chaque raie ou à $1/2 (\nu_1 + \nu_3)$ pour les raies résolues, ont été utilisées pour l'application de ces formules. Elles sont toujours désignées, dans ce qui suit, par $P(K)$, $Q(K)$, $R(K)$ et doivent normalement conduire à des constantes de rotation sensiblement égales à celles de G. W. FUNKE. Les conditions dans lesquelles cet auteur a effectué ses déterminations reviennent en effet, à une correction de « dédoublement Λ » près sur l'importance de laquelle nous reviendrons, à considérer les composantes de spin $P_2 Q_2 R_2$ très voisines en général des valeurs moyennes que nous avons effectivement utilisées.

Relations considérées.

De l'expression (3) du terme de rotation adoptée par G. W. FUNKE et de l'observation du schéma 3 et des schémas très simplifiés 4 et 5, on déduit très facilement les quelques expressions qui suivent :

A) Pour deux bandes de même état supérieur

$$P_{v'v''}(K) - P_{v'v''}(K) = Q_{v'v''}(K) - Q_{v'v''}(K) = R_{v'v''}(K) - R_{v'v''}(K) \\ - R_{v'v''}(K) = G''(\nu''_2) - G''(\nu''_1) - (B_{v''_4} - B_{v''_2})K(K+1) \quad (4)$$

$$R_{v'v''_4}(K) - P_{v'v''_4}(K) = R_{v'v''_2}(K) - P_{v'v''_2}(K) \quad (5)$$

$$Q_{v'v''_4}(K) - P_{v'v''_4}(K) = Q_{v'v''_2}(K) - P_{v'v''_2}(K) \quad (6)$$

B) Pour deux bandes de même état inférieur

$$P_{v'v''}(K+1) - P_{v'v''}(K+1) = Q_{v'v''}(K) - Q_{v'v''}(K) \\ = R_{v'v''}(K-1) - R_{v'v''}(K-1) \\ = G'(\nu'_2) - G'(\nu'_1) - (B_{v'_4} - B_{v'_2})K(K+1) \quad (7)$$

C) Pour une branche Q

$$Q(K) = Cte + (B'\nu - B''\nu)K(K+1) \\ + (D'\nu - D''\nu)K^2(K+1)^2 \quad (8)$$

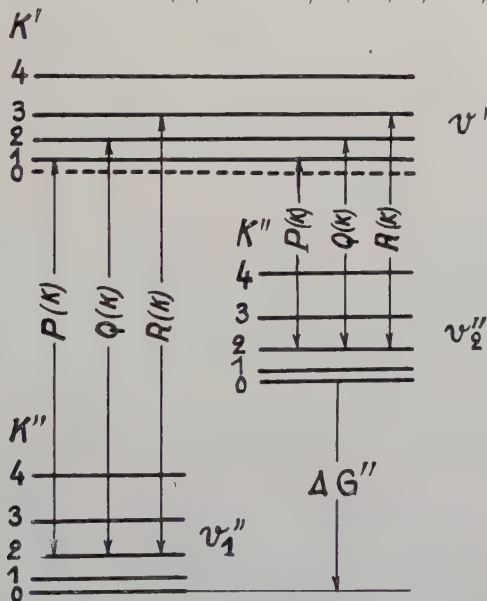


Schéma 4.

États supérieurs identiques.

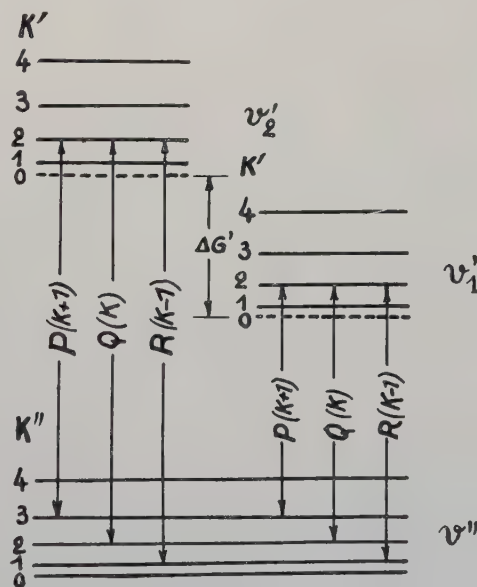


Schéma 5.

États inférieurs identiques.

Pour faciliter la compréhension de ces schémas, la division de spin et le dédoublement Λ ne sont pas indiqués. Les corrections qu'ils sont susceptibles d'entraîner dans les relations de combinaisons (4, 5, 6, 7) se déduisent aisément de l'observation du schéma 3

Un calcul correctif, effectué à partir des valeurs de D_v et de l'effet de « dédoublement Λ » des raies de rotation,

donnés par G. W. FUNKE, montre que la considération des ces facteurs entraîne pour les valeurs de α déduites des relations (4) et (7) représentées graphiquement, une erreur relative inférieure à 1,5 %, négligeable par suite vis-à-vis du caractère comparatif de cette étude. Ces facteurs correctifs n'interviennent pas dans les relations (5) et (6), mais nous en avons tenu compte dans la relation (8) où leur influence devient très sensible pour les valeurs supérieures de K .

On ne doit pas s'attendre enfin à ce que les valeurs de ΔG issues des relations (4) et (7) confirment rigoureusement les valeurs déduites de l'analyse vibrationnelle effectuée précédemment par les auteurs, à partir des têtes de bandes $Q_i(K)$. Ces têtes de bandes ne correspondent pas rigoureusement en effet, nous l'avons déjà signalé, aux raies origines correspondantes et il semble bien, d'autre part, qu'elles appartiennent tantôt à une branche Q_1 ($\nu' - \nu'' = 0 + 1$) tantôt à une branche Q_3 ($\nu' - \nu'' = -1$).

Les mesures de longueur d'onde ont toujours été effectuées par rapport aux raies de référence de l'arc au fer.

Bande (0, 1)

(3 752 Å. — Dégradée vers l'UV)

Sa structure est représentée sur la planche 4_I (large Quartz 10 Å par mm) et sur la planche 4_{II} (Médium Quartz 28 Å par mm).

La branche P est la mieux résolue et sa structure triplet est particulièrement visible sur la planche 4_I.

Les nombres d'onde des différentes raies mesurées sont groupés dans le tableau XV avec, s'il y a lieu, les indices 1, 2 ou 3 relatifs à la division de spin.

Branche P. — Les raies P (5) à P (12) ont été résolues en leurs composantes de spin. Pour $K < 5$ la faible intensité des raies rend l'analyse assez délicate et nous n'avons pas utilisé nos mesures dans cette région pour le tracé des diagrammes relatifs à cette branche. Il est probable cependant que les composantes de spin 1, 2, 3 de la raie P (4) se situent respectivement à 26 504,9 26 522,1 et 26 528,2 cm^{-1}

aux diagrammes 6 et 7 et aux valeurs de α et $\Delta G_{1/2}$ du tableau XVI que l'on peut en déduire et qui concordent d'une manière très satisfaisante avec les données de G. W. FUNKE d'une part, avec les résultats de notre analyse vibrationnelle précédente d'autre part.

Branche Q. — Il apparaît que la branche Q_3 constitue ici la tête de bande principale; les raies fines situées devant elle résulteraient de la dispersion des composantes Q_1 et Q_2 au voisinage de l'origine.

Bande (1, 0).
(3 051, 0 Å. Dégradée vers l'IR.)

Étant donnée son intensité particulièrement faible, cette bande n'a pu être observée (planche 4_{III}) que sous la dispersion du spectrographe Medium Quartz. Seule la branche Q a été étudiée avec suffisamment de détails.

Les nombres d'onde des différentes raies mesurées sont groupés dans le tableau XVII.

TABLEAU XV

Bande (0, 1).

K	P _i (K)	P (K)	R (K) cal.	Branche Q (K) cm ⁻¹ Classific. provisoire
—	—	—	—	—
	26 551,5 (L)			26 613,9 F
	528,2 (L)			622,3 F
	522,1 (F)			630,1 F
5	504,9 (3)	493,2	26 850	637,0 F
	494,6 (2)			645,0 I Q ₁ (5) Tête Q ₃ (0, 1)
	481,5 (1)			648,3 F
6	476,9 (3)	467,8	888	649,6 F
	469,2 (2)			654,0 I Q ₁ (6) Q ₃ (5)
	458,8 (1)			660,2 F Q ₁ (7) Q ₃ (6)
7	452,5 (3)	444,9	929	663,3 F
	446,0 (2)			668,9 F Q ₂ (7) Q ₃ (5)
	437,4 (1)			673,7 F Q ₁ (8) Q ₃ (6)
8	429,4 (3)	423,4	970	677,4 F Q ₃ (7) Q ₂ (8)
	424,2 (2)			684,9 I Q ₁ (9)
	417,4 (1)			688,3 I Q ₃ (8) Q ₂ (9)
9	408,2 (3)	403,2	27 012	696,4 I Q ₃ (9) Q ₁ (10)
	403,9 (2)			700,4 I Q ₂ (10)
10	398,2 (1)			706,8 I Q ₃ (10)
	388,9 (3)	384,6	054	
	385,0 (2)			
	380,3 (1)			F = raie fine.
11	371,1 (3)	367,6	097	I = Raie intense
	367,9 (2)			L = Raie large
	364,0 (1)			
12	355,5 (3)	352,0	141	
	353,2 (2)			
	348,5 (1)			
13		338,8		
14		326,4		
15		315,3		
16		306,0		
17		298,1		
18		293,6		
Tête		282,0		

L'application de la relation (6) confirme d'une manière très satisfaisante l'identification partielle et provisoire des différents groupes de raies observés dans cette branche et signalée dans le tableau XV.

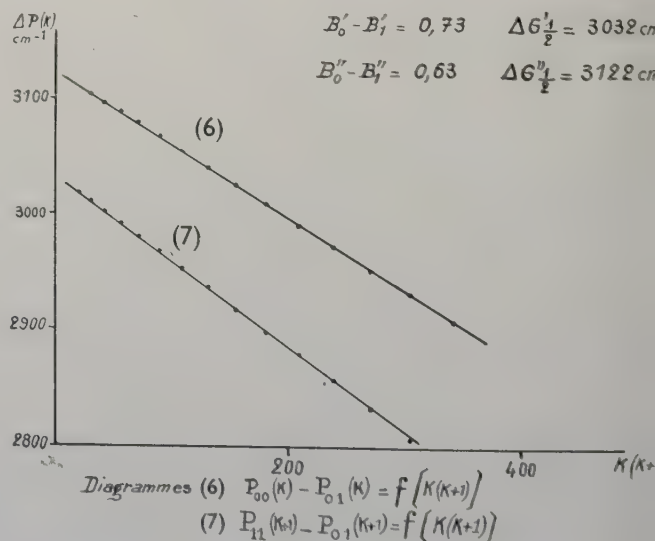
Branche R. — La position théorique moyenne des raies de la branche R (0, 1) déduite de la relation (5) appliquée aux bandes (0, 1) et (0, 0) confirme à 1,5 cm⁻¹ près l'identification des raies de cette branche signalée sur la planche 4 (clichés I et II).

L'observation de la branche R (0, 1) est gênée, pour les valeurs supérieures de K, par la présence de la bande (0, 1 — ¹II — ¹Δ) de NH à 3 627 Å, mais la comparaison avec le spectre de décomposition chimiluminescente de N₃H sous l'influence de l'étincelle électrique, dans lequel cette bande est beaucoup plus faible confirme la sélection précédente.

On n'observe pas de raies de la branche R (1, 2).

TABLEAU XVI

	B ₀ ' — B ₁ '	B ₀ " — B ₁ "	B ₁ ' — B ₀ '	$\Delta G_{1/2}$	$\Delta G_{1/2}''$
Bandes (0,1)	0,73	0,63		3 032	3 122
Bandes (1,0)	0,73	0,63	— 0,76	3 030	3 122
Funke ou analyse vibrationnelle	0,72	0,64	— 0,76	3 014	3 109



Branche Q. — L'étude de cette branche bénéficie dans

le spectre de flamme atomique de l'absence de la bande R (2, 1) normalement située à 3 054,7 Å. Elle est d'autre part favorisée par une valeur de $B' - B''$ relativement importante.

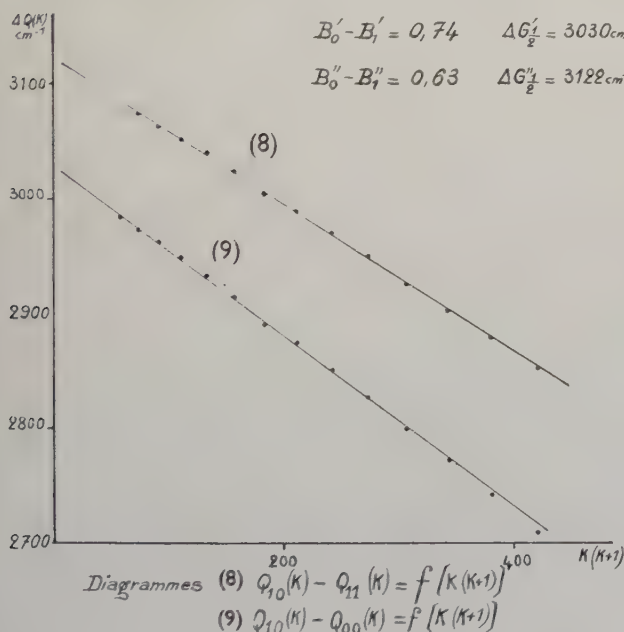
TABLEAU XVII

Bande (1, 0).

K	Q ₁ (K)	Q (K)	R (K)
0			32 805,7
1			839,7
2			871,9
3			901,0
4			924,1
5			
6			
7	32 748,0 (3)	32 744,6	
	741,3 (1, 2)		
8		734,2?	
9		720,7	
10	711,5 (3)	706,8	
	702,1 (1, 2)		
11	693,7 (3)	690,3	
	686,9 (1, 2)		
12	673,5 (3)	670,3	
	667,0 (1, 2)		
13		645,0	
14		626,8	
15		601,1	
16		574,0	
17		543,5	
18		512,3?	
19		479,0?	
20		441,6?	

Tête de bande Q (1, 0):

Composante principale Q₁ à 32 767; Q₂ à 32 781, 2; Q₃ à 32 791,8.



Les raies Q (7) et Q (18) ont été identifiées. Elles sont en général partiellement résolues en doublet, l'intensité des deux composantes étant très inégale.

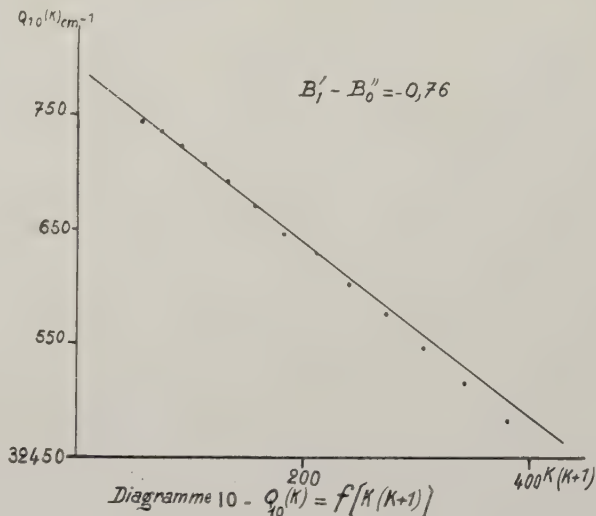
L'application à cette branche des relations de combinaison (4) et (7) puis de la relation (8) (voir diag. 8, 9, 10) conduit :

— (tableau XVI) à des valeurs de α et $\Delta G_{1/2}$ égales à celles obtenues par l'intermédiaire de la bande (0, 1);

— à une valeur de $B'_1 - B''_0$ (— 0,76) égale à celle de G. W. FUNKE et de $D'_1 - D''_0$ très voisine de celle de cet auteur.

Branche R. — Étant donnée la faible intensité de cette branche, quelques raies seulement ont été mesurées; nous leur avons attribué les valeurs très probables de K = 0, 1, 2, 3, mais il n'est pas rigoureusement établi qu'elles ne correspondent pas à des valeurs de K supérieures à celle de la tête de bande, à K = 29, 28, 27 et 26 par exemple.

Branche P. — Elle est présente mais difficile à observer par suite de la faible dispersion. Il semble que l'on puisse lui attribuer la raie située à 32 613 cm⁻¹ entre Q (14) et Q (15) et que les raies Q (13) et Q (16) coïncident approximativement avec elle.



En conclusion, malgré les nouveaux éléments qu'un examen plus approfondi est susceptible d'apporter aux analyses encore incomplètes que nous venons d'effectuer, les comparaisons qu'elles permettent d'établir avec les caractéristiques précises des bandes (0, 0) et (1, 1) de NH, confirment d'une manière très heureuse les résultats, quelquefois incertains, de nos classifications précédentes. Il apparaît notamment, que l'on peut actuellement attribuer avec certitude les caractéristiques P (0, 1) à la tête de bande située à 3 804 Å pour NH et par suite à la tête de bande correspondante située à 3 676,3 Å pour ND.

III. — Constante de déplacement isotopique.

Pour deux molécules isotopiques telles que NH et ND, la force de rappel k_e reste constante puisqu'elle ne dépend pas de la masse des noyaux mais seulement de la configuration électronique de la molécule. Sa valeur étant d'autre part donnée par la relation

$$k_e = 4\pi^2 \mu c^2 \omega_e^2$$

on en déduit que ω_e est proportionnel à $1/\sqrt{\mu}$ et, en attribuant l'exposant i aux constantes relatives à la molécule ND, on peut écrire la relation isotopique

$$\rho = \sqrt{\frac{\mu}{\mu^i}} = \frac{\omega_e^i}{\omega_e} \quad (9)$$

qui présente l'intérêt de permettre une comparaison entre

la valeur théorique de la constante de déplacement isotopique ρ calculée directement à partir des masses atomiques de l'hydrogène, l'azote et le deutérium et la valeur expérimentale que l'on peut déduire des analyses vibrationnelles précédentes. On obtient ainsi

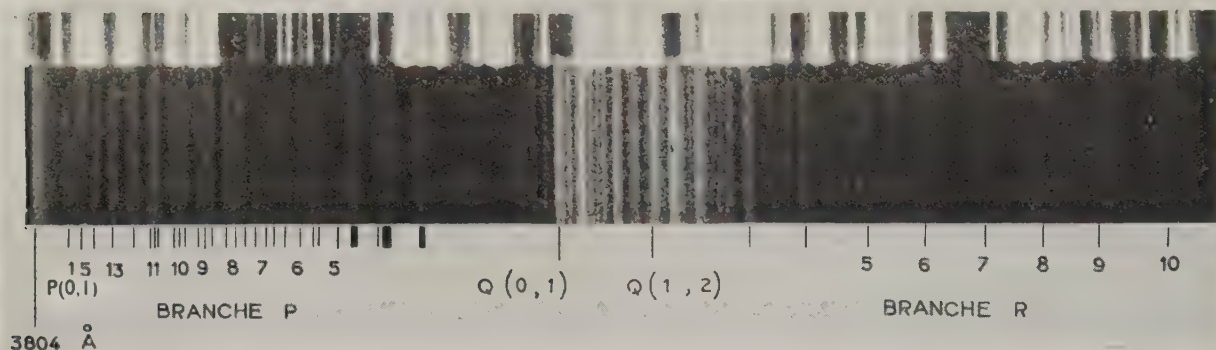
$$\rho(\text{théorique}) = 0.731$$

$$\frac{\omega_e^{H_2}}{\omega_e^{D_2}} = 0.733 \quad \frac{\omega_e^{N_2}}{\omega_e^{D_2}} = 0.742$$

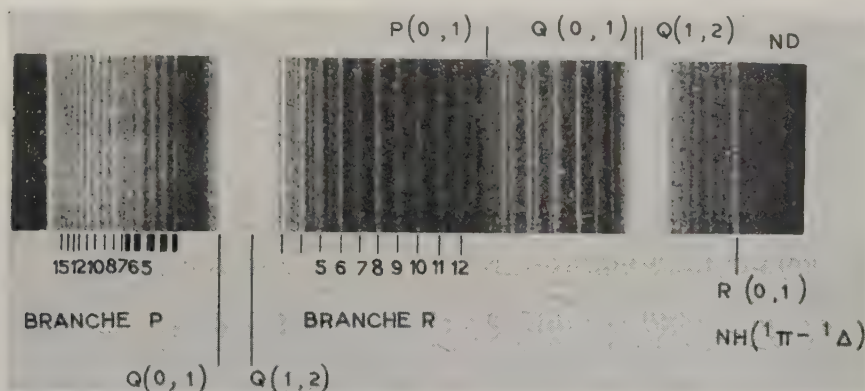
ω_e et ω_e' est en accord satisfaisant avec la théorie et constituent une nouvelle justification des classifications vibrationnelles que nous venons d'effectuer.

IV. — Dissociation de NH et ND.

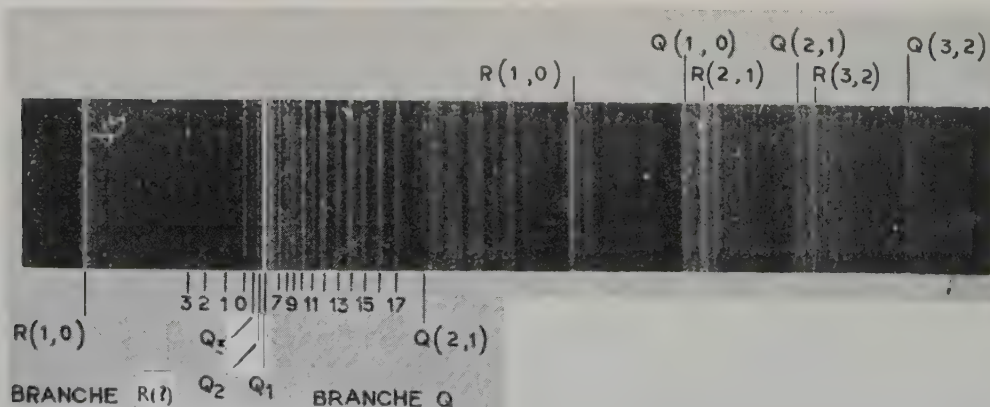
Les considérations expérimentales, relatives à la dissociation d'une molécule diatomique et susceptibles d'être déduites d'observations spectroscopiques, peuvent être envisagées



Cliché I. — (Flamme atomique N_3H/H .)



Cliché II. — (Flamme atomique 1 N_3H , 1 N_3D/H .)



Cliché III. — (Flamme atomique 1 N_3H , 1 N_3D/H .)

PLANCHE 4.

Aux erreurs expérimentales près, attribuées en particulier au fait que nous avons effectué nos analyses à partir des têtes de bandes au lieu des bandes origines, ces valeurs montrent que la comparaison des fréquences fondamentales

des deux points de vue suivants 1) détermination de l'énergie de dissociation fondamentale D_0 de la molécule 2) caractérisation de l'état énergétique des produits résultant de la dissociation des différents états électroniques excités.

A l'appui des données expérimentales nouvelles, résultant de nos recherches sur l'acide azohydrique, nous aborderons successivement dans ce paragraphe, le calcul de l'énergie de dissociation D_0^0 des molécules NH et ND puis l'identification des produits vers lesquels évolue l'état excité $^3\Pi$ de ces deux molécules.

1. Calcul de l'Énergie de Dissociation D_0^0 de NH et ND.

Étant donné le nombre encore très limité de niveaux de vibration dont nous disposons ici (3 au maximum) nous ne pouvons envisager une détermination expérimentale précise de l'énergie de dissociation fondamentale des molécules NH et ND. Néanmoins, la littérature actuelle, relative aux valeurs de ces énergies de dissociation ne mentionnant éventuellement que des résultats purement théoriques ou basés sur des comparaisons entre molécules de même famille, les déterminations expérimentales que nous pouvons effectuer à partir de méthodes mêmes approximatives telles que la relation d'extrapolation linéaire de BIRGE-SPONER présentent un intérêt scientifique certain.

Les calculs définitifs ne sauraient cependant être effectués sans quelques considérations théoriques préalables destinées à préciser la signification exacte de cette donnée spectroscopique importante D_0^0 et les bases de la relation utilisée pour sa détermination.

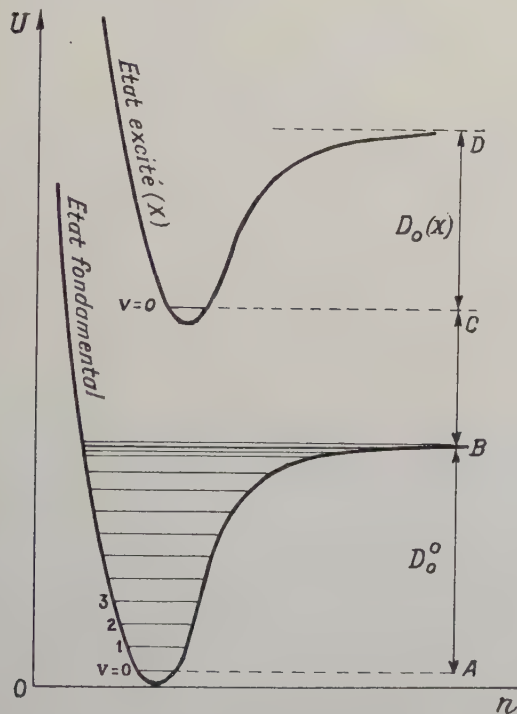


Schéma 6. — Approximatif des courbes de potentiel et des niveaux vibrationnels des états électroniques d'une molécule diatomique. AB énergie de dissociation — BD énergie d'excitation des produits de dissociation de l'état excité — AD énergie de dissociation limite de cet état.

Signification spectroscopique et chimique de D_0^0 . — D'une manière générale, la séparation des niveaux de vibration d'une molécule diatomique, considérée dans un état électronique déterminé décroît au fur et à mesure que le nombre quantique de vibration ν augmente (schéma 6) et l'on peut observer sur les schémas 1 et 2 précédents qu'il en est ainsi pour les molécules NH et ND dans leurs états électroniques $^3\Sigma^-$ et $^3\Pi$. Pour une valeur

finie de ν (*) cette séparation s'annule entraînant alors une convergence des niveaux de vibration vers une valeur limite de l'énergie correspondant à la dissociation de la molécule dans l'état électronique considéré. Lorsque cet état est l'état fondamental, l'énergie limite ainsi caractérisée représente l'Énergie de Dissociation proprement dite de la molécule; on la désigne habituellement par D_0^0 en prenant pour origine des énergies le niveau énergétique le plus bas de l'état fondamental ($\nu = 0$ et énergie rotationnelle nulle).

En accord avec la règle de non intersection des courbes d'énergie potentielle de deux états électroniques de même espèce, la dissociation d'une molécule diatomique dans son état fondamental conduit presque toujours à la libération d'atomes normaux non excités, dans la mesure où les règles de corrélation entre états atomiques et moléculaires de WIGNER-WITMER le permettent; c'est ainsi que l'état NH ($^3\Sigma$), pour prendre un exemple que nous aurons bientôt à reconsidérer, évolue vers $H(^2S) + N(^4S)$ (voir remarque en fin de ce chapitre iv).

Il apparaît par suite, que l'énergie de dissociation D_0^0 correspond (a) pour le spectroscopiste : à l'énergie juste suffisante à la séparation à une distance infinie (du point de vue forces de liaisons interatomiques) et dans un état normal non excité des deux constituants atomiques de la molécule diatomique, considérée initialement dans son état énergétique le plus faible possible. (b) pour le chimiste : à l'enthalpie normale ΔH_0^0 de la réaction $N + H \rightleftharpoons NH$ par exemple intervenant en phase gazeuse à $T = 0^\circ K$, la détermination directe de cette enthalpie étant évidemment difficilement concevable.

L'énergie de dissociation du spectroscopiste diffère donc de la chaleur de réaction à pression constante, habituellement déterminée par le chimiste, en ce sens qu'elle correspond à une température de $0^\circ K$ au lieu de $293^\circ K$ ($20^\circ C$) et à une molécule unique au lieu de une molécule-gramme. La variation due au facteur température est très faible et peut éventuellement être corrigée; la multiplication de D_0^0 par le nombre d'Avogadro suffit donc, en pratique, pour la ramener aux conditions du chimiste et permettre d'utiliser par exemple la chaleur de dissociation de la molécule diatomique, ainsi obtenue avec les grandes possibilités de précision des méthodes spectroscopiques, au calcul des chaleurs de formation des molécules polyatomiques à partir des atomes libres les constituant ou de l'énergie de certaines liaisons chimiques existant à l'intérieur de telles molécules.

Les méthodes d'extrapolation, appliquées à la détermination de D_0^0 . — Les niveaux de vibration d'une molécule diatomique peuvent être caractérisés par l'expression

$$G(\nu) = \omega_e(\nu + 1/2) - \omega_e x_e(\nu + 1/2)^2 + \omega_e y_e(\nu + 1/2)^3 + \dots \text{ etc.} \quad (10)$$

du terme de vibration et la séparation entre deux niveaux successifs être ainsi exprimée par

$$\Delta G(\nu + 1/2) = G(\nu + 1) - G(\nu) = \omega_e - \omega_e x_e(2\nu + 2) + \omega_e y_e(3\nu^2 + 6\nu + 13/4).$$

L'énergie de dissociation D_0^0 (D_0^0 s'il s'agit de l'état électronique fondamental) représente la somme de tous ces termes, depuis $\nu = 0$ jusqu'à la valeur de ce nombre quantique correspondant à la convergence des niveaux.

(*) Lorsque la force d'attraction interatomique, est proportionnelle à une puissance de $1/r$ inférieure à $(1/r)^4$, KRATZER (87) précise qu'il existe un nombre infini de niveaux de vibration, sous l'énergie de dissociation limite. Ceci est en particulier le cas pour les molécules dont la dissociation conduit à une paire d'ions et pour lesquelles, aux grandes séparations nucléaires, la force d'attraction est vraisemblablement très proche de celle donnée par la loi de COULOMB. Il est important de remarquer que dans ces conditions, la méthode d'extrapolation de BIRGE SPONER, que nous allons utiliser avec $^3\Pi$, n'est plus applicable.

a) *Extrapolation linéaire de BIRGE-SPONER.*

Dans un assez grand nombre de cas, la série précédente converge linéairement avec une approximation satisfaisante; il est alors possible de négliger les termes

$$\omega_e y_e (3 \nu^2 + 6 \nu + 13/4) + \dots$$

La représentation graphique de $\Delta G(\nu + 1/2)$ en fonction de ν donne alors une droite qui coupe l'axe des abscisses pour la valeur de ν correspondant à la dissociation d'où le nom d'extrapolation linéaire attribué à cette méthode. Analytiquement, l'énergie de dissociation est donnée par la somme des termes de la progression

$$(\omega_e - 2 \omega_e x_e) + (\omega_e - 4 \omega_e x_e) + (\omega_e - 6 \omega_e x_e) + \dots \text{ etc.},$$

jusqu'à 0 c'est-à-dire par l'expression

$$D_0 = \frac{\omega_e^2}{4 \omega_e x_e} - 1/2 \omega_e \quad (11)$$

Bien que la détermination rigoureuse des constantes ω_e et $\omega_e x_e$ demande toujours à être effectuée à partir d'un nombre de niveaux de vibration aussi important que possible, cette méthode présente l'avantage parfois considérable (pour NH par exemple), de permettre une détermination expérimentale approchée de D_0 à partir de données relativement restreintes.

b) *Extrapolation graphique.*

Pour les valeurs supérieures du nombre quantique de vibration, il est cependant assez fréquent d'observer une augmentation de la convergence des niveaux de vibration et c'est pourquoi la méthode d'extrapolation linéaire précédente, basée sur la connaissance des premiers niveaux de vibration, risque très souvent de donner des valeurs supérieures de 10 à 15 % aux valeurs réelles (cf. diag. 11).

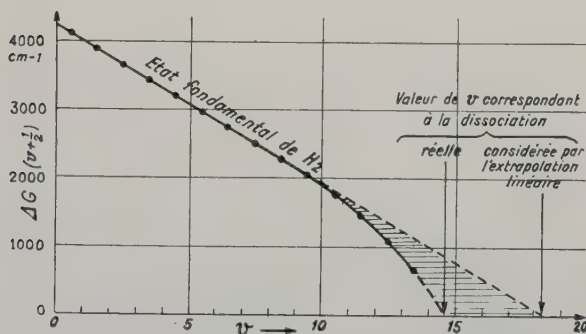


Diagramme 11. — $\Delta G(\nu + 1/2)$ en fonction de ν pour l'état fondamental de H_2 d'après les données de BEUTLER (92). La surface hachurée, représente l'erreur par excès résultant de la détermination de D_0 par la méthode de BIRGE-SPONER.

La considération des termes en $\omega_e y_e$ et supérieurs devient nécessaire et, si l'on dispose des données expérimentales suffisantes, la méthode usuelle consiste alors en la détermination graphique: D_0 étant sensiblement représenté par la surface comprise entre la courbe

$$\Delta G(\nu + 1/2) = f(\nu)$$

et les axes de coordonnées.

Calcul de D_0 (NH) et D_0 (ND). — L'application de la relation (11) d'extrapolation linéaire de BIRGE-SPONER à

partir de nos valeurs des constantes de vibration de NH et ND conduit à :

$$\begin{aligned} D_0^0 \text{ (NH)} &= 32\,338 \text{ cm}^{-1} \\ &= 4,0 \text{ ev} \\ &= 92 \text{ k. cal/mol.} \\ D_0^0 \text{ (ND)} &= 28\,167 \text{ cm}^{-1} \\ &= 3,5 \text{ ev} \\ &= 81 \text{ k. cal. mol.} \end{aligned}$$

En regard de la double imprécision résultant de la détermination des constantes de vibration à partir des têtes des bandes au lieu des raies originales et du principe de la méthode d'extrapolation linéaire elle-même

A) Ces valeurs de D_0^0 (NH) et D_0^0 (ND) sont évidemment relativement voisines l'une de l'autre; pour deux molécules isotopiques en effet, la forme des courbes d'énergie potentielle caractérisant un même état électronique, déterminée par les forces existant entre les différentes charges électriques de la molécule (charges nucléaires et des électrons) n'est par suite pas profondément influencée par la variation des masses nucléaires. La différence existant entre les énergies de dissociation D_0^0 de ces deux molécules résulte donc uniquement de l'influence de la masse moléculaire sur la vibration de la molécule c'est-à-dire sur l'énergie de son niveau vibrationnel le plus bas. En considérant la relation isotopique (9) précédente et l'expression (10) du terme $G(\nu)$ caractérisant l'énergie des niveaux de vibration d'une molécule diatomique, on déduit immédiatement

$$D_0^0 \text{ (ND)} \gtrsim D_0^0 \text{ (NH)} \gtrsim 1/2 \omega_e (1 - \rho) \sim 490 \text{ cm}^{-1}.$$

valeur théorique qu'il serait évidemment illogique de vouloir comparer d'une manière rigoureuse avec celle déduite de nos données expérimentales.

B) D_0^0 (NH) concorde d'autre part d'une manière très satisfaisante avec la valeur théorique de 3,42 ev que KING (88) a déduite de l'application des formules de STEHN (89) et celle, plus récente, de 3,74 ev proposée par GLOCKER (90) à l'issue d'une comparaison entre la force de rappel k_e et l'énergie de dissociation de différents hydrides. D_0^0 (NH) confirme particulièrement bien, en outre, la valeur moyenne de 93 kcal/mol qui peut être obtenue pour l'énergie de la liaison chimique N — H dans l'ammoniac, en divisant par trois la chaleur de formation de ce composé gazeux à partir des atomes libres d'azote et d'hydrogène; cette chaleur de formation étant calculée sur la base des données suivantes: $D(N_2) = 225$ kcal/mol, (GAYDON, 91) — $D(H_2) = 103$ kcal/mol, (BEUTLER, 92) — Chaleur de formation de l'ammoniac gazeux à partir de ses éléments moléculaires gazeux: 11 kcal/mol (93).

2. *Identification expérimentale des produits vers lesquels évolue l'état excité $^3\Pi$ de NH et ND au voisinage de la dissociation.*

Six états électroniques physiquement stables de NH, parmi lesquels les états $^3\Pi^-$ et $^3\Sigma$ dont nous avons déjà beaucoup parlé, ont été jusqu'à présent mis expérimentalement en évidence et nous donnons sur le schéma 7 une représentation approximative de leurs courbes de potentiel sur la base de notre valeur précédente de D_0^0 .

La dissociation de chacun de ces états électroniques conduit à la libération des atomes N et H dans des états d'excitation bien déterminés; lorsqu'elle ne peut être déduite de données expérimentales, la caractérisation de ces états d'excitation atomique peut être effectuée théoriquement en se limitant d'ailleurs, à priori, pour les cinq premiers niveaux ($^3\Sigma^-$, $^1\Delta$, $^1\Sigma^+$) — ($^3\Pi$, $^1\Pi$) correspondant aux deux configurations électroniques les plus faibles de la molécule, à la considération de l'atome d'hydrogène normal $H(^2S_g)$ et aux trois états inférieurs 4S_u , 2D_u et 2P_u de l'azote atomique.

C'est ainsi que en application directe des règles théoriques de corrélation entre Λ et les (L_1, L_2) d'une part, les multiplicités d'autre part d'états moléculaires et atomiques se correspondant, tels que NH et ($N + H$), on peut montrer (cf. remarque en fin de paragraphe), que l'état $^3\Pi$ de NH évolue au voisinage de la dissociation vers l'un des deux états atomiques $H(^2S_g) + N(^2D_u)$ ou $H(^2S_g) + N(^2P_u)$.

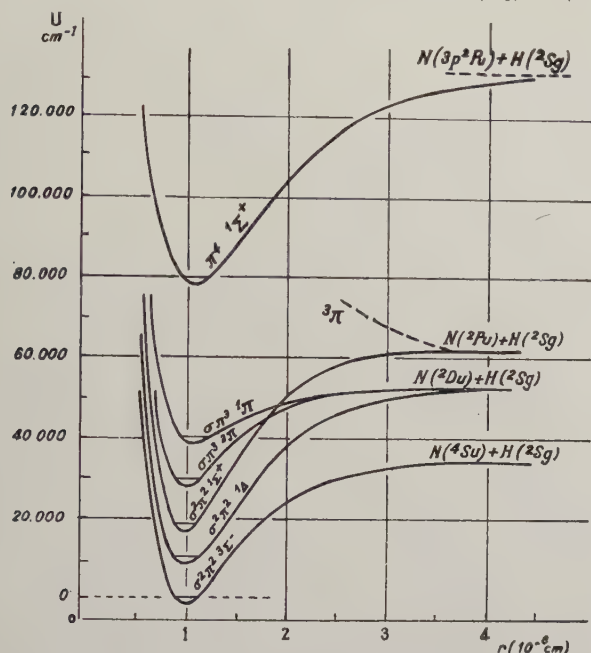


Schéma 7. — Courbes de potentiel des premiers niveaux électroniques observés de NH.

Puisque d'autre part, toute possibilité d'intersection entre les courbes d'énergie potentielle de deux états moléculaires de même espèce électronique (même Λ , même propriétés de symétrie) est interdite, ce premier état électronique $^3\Pi$ de NH doit être relié au plus faible des deux ensembles atomiques précédents c'est-à-dire $H(^2S_g) + N(^2D_u)$. De la corrélation avec « l'atome uni » d'oxygène, vis-à-vis duquel la molécule NH se rapproche étroitement, l'état $^3\Pi$ qui évoluerait vers $H(^2S_g) + N(^2P_u)$ correspondrait à un état très excité de « l'atome uni » et serait par suite un état instable (sans minimum d'énergie potentielle). Son existence réelle n'a pas encore été mise en évidence (91, 94, 95).

Sur la base de nos données expérimentales, l'extrapolation linéaire de BIRGE-SPONER conduit pour l'état $^3\Pi$ stable de NH à $D_0(^3\Pi) = 27\,426\text{ cm}^{-1}$; si l'on ajoute à cette valeur $\nu_{00} = 29\,753\text{ cm}^{-1}$ (nombre d'onde de l'origine de la bande (0, 0)), nous obtenons une limite à $57\,180\text{ cm}^{-1}$ située à $25\,000\text{ cm}^{-1}$ environ, au-dessus de celle obtenue par extrapolation linéaire pour l'état fondamental (schéma 8). On en déduit que l'état $^3\Pi$ de NH évolue soit vers l'état 2D de l'azote atomique à $19\,202\text{ cm}^{-1}$ soit vers l'état 2P de ce même atome à $28\,808\text{ cm}^{-1}$ sans qu'étant données les valeurs approchées de D_0 obtenues par extrapolation linéaire, il nous soit permis de décider avec une certitude absolue, lequel des deux est le plus vraisemblable. Il semble cependant que ce soit le premier car l'allure de la convergence des niveaux de vibration est souvent beaucoup plus rapide pour les états les plus excités.

Pour lever définitivement cette incertitude, il faut se reporter au schéma vibrationnel 2 précédent de la molécule ND dans lequel on bénéficie de l'identification de la bande $Q_{ND}(3, 2)$ et par suite du terme supplémentaire $\Delta G'_2 \frac{1}{2}$. Comme le montre le tableau XVIII suivant

la connaissance de ce nouveau terme met très nettement en évidence l'augmentation de la convergence des niveaux de vibration de l'état $^3\Pi$ de ND au fur et à mesure que ν' croît et cette vérification expérimentale pour ND d'une hypothèse que nous venons de formuler pour NH, confirme l'évolution de l'état $^3\Pi$ vers l'état $N(^2D)$ de l'azote atomique.

TABLEAU XVIII

	$\Delta_2 G'$
$\Delta G'_1 \frac{1}{2} = 2\,240\text{ cm}^{-1}$	98 cm^{-1}
$\Delta G'_1 \frac{1}{2} = 2\,142\text{ cm}^{-1}$	
$\Delta G'_2 \frac{1}{2} = 2\,027\text{ cm}^{-1}$	115 cm^{-1}

Remarque. — Justification théorique de la possibilité de corrélation de $NH(^3\Sigma^-)$ avec $H(^2S_g) + N_2(^4S_u)$ et de $NH(^3\Pi)$ avec $H^2(S_g)$ plus l'un des deux états atomiques $N(^2D_u)$ et $N(^2P_u)$ (91, 94).

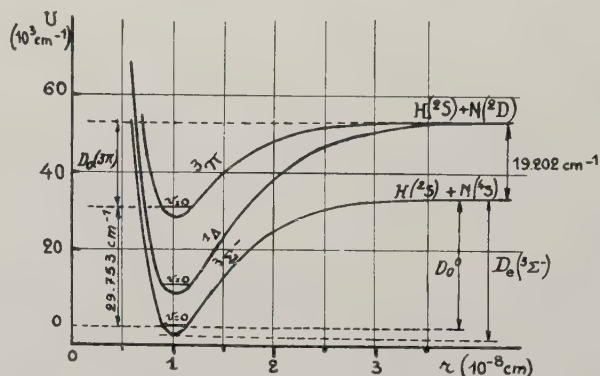


Schéma 8. — Détermination expérimentale de l'évolution de l'état $^3\Pi$ de NH au voisinage de la dissociation.

Lorsque deux atomes non identiques, correspondant respectivement aux nombres quantiques azimutaux L_1 et L_2 et aux spins S_1 et S_2 sont rapprochés l'un de l'autre pour former une molécule, il se produit un champ électrique intense. Pour chaque atome, les niveaux énergétiques sont ainsi divisés en plusieurs composantes avec

$$\begin{aligned} |M_{L_1}| &= L_1, L_1 - 1, L_1 - 2, \dots \text{ jusqu'à } 0 \\ |M_{L_2}| &= L_2, L_2 - 1, L_2 - 2, \dots \text{ jusqu'à } 0 \end{aligned}$$

mais les spins respectifs se conservent. L'état moléculaire qui en résulte (cas a et b de HUND) présente:

a) une série de niveaux électroniques, correspondant à toutes les combinaisons possibles entre $|M_{L_2}|$ et $|M_{L_1}|$ c'est-à-dire à :

$$\begin{aligned} \Lambda &= |M_{L_1} + M_{L_2}| \\ &= L_1 + L_2, L_1 + L_2 - 1, L_1 + L_2 - 2 \dots 0 \\ &\quad L_1 + L_2 - 1, L_1 + L_2 - 2 \dots 0 \\ &\quad L_1 + L_2 - 2 \dots 0 \\ &\quad \text{jusqu'à } \dots \\ &\quad L_1 - L_2, L_1 - L_2 - 1 \dots 0 \end{aligned} \quad (\alpha)$$

pour $\Lambda \neq 0$ chaque état est dégénéré puisque la même énergie est obtenue quel que soit le signe de M_L (cela correspond au doublement Λ)

pour $\Lambda = 0$ (états Σ) il est nécessaire de préciser la symétrie de l'état moléculaire : l'expression (α) précédente conduit toujours à un nombre impair d'états Σ c'est-à-dire à n paires (Σ^+, Σ^-) + Σ_a . On peut montrer que lorsque $(L_1 + L_2 + \Sigma_{L_1} + \Sigma_{L_2})$ est pair, Σ_a est un état Σ^+ , lorsqu'il est impair, Σ_a est un état Σ^- .

Les états atomiques sont pairs ou impairs (g ou u)

suivant que Σl_i (somme des nombres quantiques azimutaux de tous les électrons individuels correspondants) est paire ou impaire.

b) un spin S susceptible de prendre toutes les valeurs résultant de la combinaison de S_1 et S_2 c'est-à-dire

$S = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, S_1 + S_2 - 2, \dots$ jusqu'à $S_1 - S_2$

La multiplicité ($\equiv 2S + 1$) de l'état moléculaire, résultant de la combinaison de deux états atomiques quelconques peut ainsi être facilement déduite.

Application à $\text{NH} \rightleftharpoons \text{N} + \text{H}$. — A l'appui de ces données théoriques il devient possible de préciser les corrélations susceptibles d'exister entre certains états moléculaires de NH et les états atomiques $\text{H}(^2\text{S}_g), \text{N}(^2\text{D}), \text{N}(^2\text{P}), \text{N}(^4\text{S})$. Les éléments détaillés de cette étude sont groupés dans le tableau XIX.

TABLEAU XIX
(+ corrélation possible, — corrélation impossible.)

N + H		$^2\text{S}_g$	$^2\text{D}_u$	$^2\text{S}_g$	$^2\text{P}_u$	$^2\text{S}_g$	$^4\text{S}_u$
Σl_1 L_1 ($L_1 + L_2 + \Sigma l_1 + \Sigma l_2$)	Σl_2 L_2	Δ et Symétries moléculaires résultants					
M_{L_1}	M_{L_2}	Pair 0	Impair 2	Pair 0	Impair 1	Pair 0	Impair 0
$ M_{L_1} $	$ M_{L_2} $	Pair ($\Sigma a \rightarrow +$)				Impair ($\Sigma a \rightarrow -$)	
États mol. résultants		0	+ 2, + 1, 0 - 1, - 2,	0	+ 1, 0, - 1	0	0
		0	1	0	1	0	0
		Σ^-	Π	Σ^+	Π	Σ^-	
S_1	S_2	Multiplicités moléculaires résultantes					
S		1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
Multiplicité mol. res. ($2S + 1$)		1	0	1	0	2	1
Corrélation avec $^3\Sigma^-$		Triplet	Singlet	Triplet	Singlet	Quintuplet	Triplet
Corrélation avec $^3\Pi$		+	+	+	+	+	+

V. — Séparation des états $^1\Delta$ et $^3\Sigma^-$ de ND .

La séparation énergétique des niveaux $^1\Delta$ et $^3\Sigma^-$ de NH et ND n'est pas donnée dans les tables de G. HERZBERG (94) mais elle peut être déterminée (cf. schéma 8) par la relation

$$[^1\Delta - ^3\Sigma^-] = \text{De}(^3\Sigma^-) + [\text{N}(^2\text{D}) - \text{N}(^4\text{S})] - \text{De}(^1\Delta)$$

Le calcul a été effectué pour la première fois pour NH , en 1952 par FLORENT et LEACH (96) qui ont utilisé à cet effet, le résultat de notre analyse par l'évaluation de $D_e(^3\Sigma^-)$. Ils ont trouvé 1,2 eV et vérifié ainsi l'hypothèse de G. HERZBERG d'après laquelle la séparation des états provenant d'une même configuration électronique serait de l'ordre de 1 eV.

A titre de confirmation de ce résultat, signalons que le calcul effectué pour ND à partir de notre valeur $D_e(^3\Sigma^-)$ et de la valeur $D_e(^1\Delta)$ déduite des analyses de FLORENT et LEACH conduit à

$$[^1\Delta - ^3\Sigma^-] = 0,7 \text{ eV.}$$

C. — SUR L'IDENTIFICATION DE CERTAINS ÉMETTEURS POLYATOMIQUES.

Dès que le nombre de constituants atomiques d'une molécule devient supérieur à deux, la théorie quantique déjà

complexe, que nous venons d'appliquer à l'étude des molécules diatomiques NH et ND n'est plus utilisable. L'augmentation du nombre de degrés de liberté de la molécule — une molécule triatomique par exemple a déjà trois modes possibles de vibration au lieu d'un dans le cas d'une molécule diatomique — rend excessivement plus délicate l'interprétation théorique des émissions dont elle est responsable et conduit bien souvent à l'échec toutes les tentatives faites pour y introduire un raisonnement mathématique rigoureux.

Dans les nombreux spectres d'émission ou d'absorption, obtenus par les chercheurs depuis l'application des méthodes spectroscopiques à l'étude cinétique des réactions chimiques, plusieurs systèmes de bandes à structure complexe et dont les caractéristiques ne répondaient pas aux critères des molécules diatomiques ont ainsi été observés sans qu'il

soit possible de déterminer avec certitude la nature des émetteurs mis en jeu; des hypothèses plus ou moins solides ont cependant presque toujours été avancées mais pour cela, il fallut généralement faire appel à des identifications d'ordre purement expérimental.

C'est ainsi par exemple: que les principales raisons ayant incité à attribuer les bandes de VAIDYA au radical CHO ont été basées à la fois sur la considération des circonstances expérimentales de production de ces bandes et sur l'identité isoélectronique de CHO avec la molécule NO dont l'émission du système γ se situe dans le même domaine spectral; que l'identification actuelle de l'émetteur du groupe de bandes diffuses mis en évidence à 4 050 Å dans les spectres des comètes, avec le radical C_3 plutôt qu'avec le radical CH_2 , a résulté d'expériences ayant montré qu'aucun déplacement isotopique ne pouvait être observé en remplaçant l'hydrogène par le deutérium dans les réactions utilisées pour sa production, fréquemment accompagnée d'autre part, de la formation de particules de carbone.

Dans un autre domaine, mais en se basant sur des considérations de même nature, l'identification expérimentale des émetteurs des bandes attribuées actuellement soit aux oxydes soit aux hydroxydes de certains métaux du groupe II a pu réaliser récemment de nouveaux progrès. Ayant personnellement participé, avec A.G. GAYDON (96) aux recherches concernant le magnésium, nous nous attardons quelque peu sur ce dernier problème expérimental, avant d'aborder le cas du radical NH_2 .

I. — Production en laboratoire et identification des spectres des oxydes et hydroxydes de quelques métaux du groupe II: cas du magnésium.

On sait depuis longtemps que des émissions spectroscopiques intenses, caractérisent l'introduction des sels des métaux alcalino-terreux Ca, Sr et Ba et du magnésium dans les flammes et les arcs. Primitivement, la plupart de ces systèmes de bandes ont été attribués aux oxydes de ces métaux bien que l'analyse n'en ait généralement pas été effectuée.

Pour les recherches stellaires, l'étude des spectres de ces oxydes réfractaires semblait à priori, présenter un grand intérêt; les émissions d'autres oxydes réfractaires tels que ceux de titane et de zirconium constituaient en effet, dans ce domaine, une caractéristique importante de certains spectres où celles du magnésium et du calcium étaient d'autre part relativement abondantes. Les bandes de MgH avaient été observées dans les taches solaires, celles de CaCl dans le rayonnement des étoiles (98) mais la présence des oxydes correspondants était encore très incertaine.

Récemment JAMES et SUGDEN, à l'issue de recherches sur l'excitation dans les flammes hydrogène-oxygène, suggéraient que les bandes ainsi obtenues avec le calcium le baryum et le strontium n'étaient pas dues aux oxydes diatomiques de ces métaux mais aux hydroxydes triatomiques CaOH, BaOH et SrOH (99). En utilisant le deutérium comme isotope traceur GAYDON (100) confirmait ensuite cette hypothèse dans le cas du calcium mais précisait que le système résultant de l'excitation de ce métal dans l'arc n'était pas identique à celui de la flamme qui se situait néanmoins dans le même domaine spectral; il pouvait vraisemblablement être attribué à un oxyde de calcium ne correspondant pas obligatoirement cependant à l'oxyde diatomique CaO; sa structure était en effet très complexe. M^{lle} M. CHARTON et GAYDON (101) devaient étendre ultérieurement ces observations aux bandes du baryum et du strontium, ces dernières ayant déjà fait l'objet de quelques investigations de la part de LAGERVIST et HULDT (102). En collaboration avec le D^r A. G. GAYDON et dans son laboratoire, nous devons

alors envisager pour compléter ce travail, d'étudier expérimentalement le cas du magnésium qui nous est ainsi apparu le plus difficile à interpréter (97).

Spectres obtenus avec le magnésium.

Leur production. Pour exciter les différents systèmes de bandes du magnésium nous avons utilisé les deux sources suivantes :

a) la flamme oxy-hydrique dans laquelle le sel était introduit à l'aide d'un rouleau de papier filtre imprégné de sa solution concentrée et maintenu au bord de la flamme.

b) l'arc sous pression réduite en atmosphère d'oxygène, d'eau ordinaire ou d'eau lourde. Il est identique à celui utilisé par A. G. GAYDON au cours de ses recherches sur le calcium à la seule différence près que l'étanchéité y est intégralement assurée par des jonctions lubrifiées entre rodages coniques normalisés, au lieu de la picéine. Les caractéristiques détaillées en sont indiquées sur la figure 17.

L'eau ou l'eau lourde, contenue dans le petit tube latéral est solidifiée par un mélange carboglace-alcool pendant l'établissement du vide préliminaire dans l'appareil; son réchauffement à la température ambiante, en permet ensuite pendant les poses une évaporation régulière sous une pression de quelques millimètres de mercure.

Dans cet arc à vide le magnésium fond et l'on ne peut utiliser directement des électrodes de ce métal en forme de tige. Les meilleurs résultats ont été obtenus à partir de petites chevilles de magnésium massif encastrees dans l'extrémité d'une électrode en graphite, malgré les difficultés engendrées par l'apparition, alors inévitable, des bandes de CH et CN.

L'arc est amorcé à l'aide d'un homoflux.

Leur description et leur identification. D'une manière générale, les émissions obtenues avec le magnésium sont caractérisées vis-à-vis de MgO par deux systèmes singuliers bien connus, l'un intense dans le vert et l'autre plus faible dans le rouge (103); dans beaucoup de spectres cependant l'élément le plus intense et le plus intéressant est constitué par un groupe de bandes n'ayant pas encore été analysées et situées dans l'extrême violet, au voisinage de 3 700-3 800 Å.

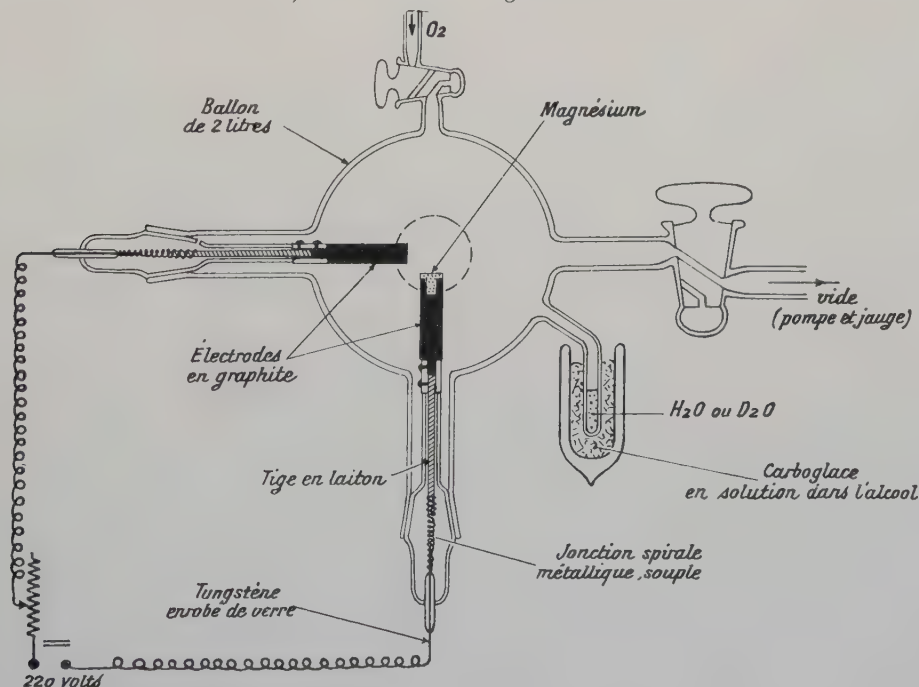


Fig. 17.

Les spectres de magnésium dans la flamme oxy-hydrique, que nous avons effectués avec un spectrographe médium quartz, indiquent ainsi une structure très complexe sans têtes de bandes apparentes, dans les deux domaines de longueur d'onde suivants: 3 680 à 3 730 Å et 3 800 à 3 850 Å. Ces émissions semblent par suite pouvoir être attribuées à l'hydroxyde MgOH.

Avec l'arc à pression réduite d'oxygène (GAYDON) on observe encore un groupe de bandes intenses au voisinage de 3 700-3 800 Å mais il semble être ici dégradé vers les courtes longueurs d'onde avec des têtes de bandes aux environs de 3 721 et 3 731 Å et deux séquences dégradées vers le rouge, comportant chacune 5 têtes de bandes, la première tête de chaque séquence se situant respectivement vers 3 765 et 3 800 Å. L'apparence de ce spectre de l'arc à magnésium dans l'oxygène est différente de celle du spectre d'arc publié par BARROW et CRAWFORD (103); le spectre de ces auteurs contient en effet les bandes de MgH et l'émission observée dans l'extrême violet peut vraisemblablement y être attribuée à la fois à MgOH et aux bandes de l'oxyde.

Une émission intense à structure très complexe, caractérise encore dans l'extrême violet, les spectres de l'arc à magnésium sous pression réduite d'eau ou d'eau lourde. La comparaison des deux groupes de bandes ainsi obtenus indique pour certaines longueurs d'onde des déplacements isotopiques définis; pour d'autres par contre ce phénomène ne semble pas intervenir. La structure est si complexe qu'il est difficile de conclure d'une manière catégorique; il est cependant probable que l'on est en présence d'une superposition de bandes de MgOH avec un ou plusieurs systèmes d'un oxyde de Mg.

Discussion. — Il est tout d'abord important de remarquer que les bandes de l'hydroxyde de magnésium se situent exactement dans le même domaine spectral que les bandes complexes et intenses de l'oxyde. Cette particularité avait également été observée avec le baryum, le strontium et le calcium (cf. références précédentes); la raison n'en est pas évidente.

Quelques arguments théoriques et expérimentaux semblent d'autre part être favorables à l'attribution des bandes intenses et complexes d'un oxyde de magnésium, à l'oxyde diatomique MgO et à une transition impliquant l'état fondamental vraisemblablement triplet de cette molécule:

a) le magnésium possède en effet, nous l'avons déjà signalé, deux systèmes de bandes relativement faibles vis-à-vis de celui que nous considérons ici et qui ont en outre, été analysés et définitivement attribués à des transitions entre états singulets de l'oxyde MgO. D'après la règle de conservation du spin, il est évidemment impossible de relier au voisinage de la dissociation, ces états singulets avec les états fondamentaux de Mg(1S_0) et O(3P); une correspondance de ces deux états atomiques n'étant théoriquement possible qu'avec un état moléculaire triplet. L'état électronique fondamental d'une molécule diatomique conduisant presque toujours à une dissociation en atomes normaux non excités, il apparaît donc que l'état fondamental de l'oxyde MgO a de fortes chances d'être triplet; il est alors possible que le système complexe et le plus intense, de bandes d'un oxyde de magnésium, observé dans l'extrême ultraviolet, corresponde à une transition de MgO impliquant cet état fondamental.

b) ces bandes ont été observées en absorption aussi bien qu'en émission (104); BREWER et PORTER (105) les ont d'autre part examinées sous une large dispersion et ont conclu, de leur production dans les fours, qu'elles devaient être dues à l'oxyde diatomique et impliquaient un état fondamental triplet de MgO.

Il y a cependant lieu de remarquer, que la grande complexité de ce spectre et les travaux de M^{lle} M. CHARRON et A. G. GAYDON sur le strontium, tendent plutôt à favoriser l'hypothèse d'un dimère de l'oxyde diatomique

comme émetteur. Dans le cas de l'émetteur diatomique simple, il semble d'autre part surprenant que des progrès n'aient pu être réalisés dans l'analyse vibrationnelle et rotationnelle de ces bandes; MgO est une molécule relativement légère et, en comparaison avec les systèmes triplets d'autres molécules, ne devrait pas conduire à des émissions aussi complexes.

En conclusion de cette discussion et en envisageant les possibilités de recouvrement des bandes de MgO (?) par celles de MgOH, il semble délicat de vouloir se livrer à une conclusion trop hâtive en faveur de MgO tant qu'une analyse n'aura pas été effectuée.

2. Sur l'identification expérimentale de l'émetteur triatomique NH₃ des « bandes α » de l'ammoniac.

Le système de bandes qui caractérise, en particulier, la partie visible du spectre d'émission de la flamme de combustion de l'ammoniac dans l'oxygène, est connu depuis très longtemps sous le nom de bandes α de l'ammoniac. C'est un groupe de bandes diffuses à structure très complexe, qui s'étend de 4 000 à 8 300 Å et que les chercheurs ont presque toujours pensé pouvoir attribuer à l'émetteur triatomique NH₃; quelques hypothèses en faveur de NH₃, N₂H₄ et partiellement NH ont cependant été avancées.

Mises en évidence pour la première fois par SCHUSTER en 1872 (106) dans l'émission résultant du passage de la décharge électrique à travers un courant d'ammoniac gazeux, leur observation a été ensuite effectuée dans des conditions expérimentales variées par plusieurs auteurs. En 1923, RIMMER (107) a ainsi étudié la variation de l'intensité de ces bandes α en fonction de la pression dans le tube à décharge à NH₃ et en a mesuré environ 300 raies; quelques années plus tard, en travaillant à faible dispersion sur le spectre de la flamme de l'hydrogène brûlant dans N₂O, FOWLER et BADAMI y ont mis en évidence les bandes α dont ils ont pensé pouvoir signaler plusieurs têtes de bandes apparentes; en 1942 ces bandes ont été observées dans les spectres de comètes par SWINGS, Mc KELLAR et MINKOWSKI (108) qui ont discuté l'identification de certains groupes de raies intenses au voisinage de 6 300, 6 620 et 5 976 Å notamment.

A l'issue de ces premières recherches, l'identification probable de l'émetteur des bandes α avec le radical NH₂ était encore très incertaine et appelait de nouvelles investigations. Au cours de ces dernières années, des progrès importants ont été réalisés dans cette voie grâce, en particulier, aux recherches expérimentales et analytiques de G. HERZBERG et D. A. RAMSAY (109, 110, 111), auxquelles sont venues simultanément s'ajouter les conclusions de PROISY (112 à 116) puis de S. LEACH et nous-mêmes (117, 16, 17, 118) déduites de comparaisons d'ordre purement expérimental entre émissions de bandes α correspondant à des conditions d'excitation extrêmement variées. Ces conclusions, peut-être moins rigoureuses (car moins mathématiques) que celles auxquelles sont arrivés HERZBERG et RAMSAY n'en présentaient pas moins ici un vif intérêt étant donné les difficultés habituellement rencontrées pour l'introduction de critères analytiques mathématiques, dans l'étude tels systèmes de bandes à émetteurs polyatomiques ($n > 2$).

HERZBERG et RAMSAY ont étudié la bande α en absorption, sous une grande dispersion, après décomposition photochimique de l'ammoniac suivant le schéma le plus probable



La clé de leurs recherches consiste dans le fait d'avoir étudié les déplacements isotopiques résultant du remplacement de H par D et surtout de N¹⁴ par N¹⁵ dans la molé-

cule NH_3 . Pour des raisons multiples, encore éventuellement basées sur quelques hypothèses mais confirmées ultérieurement par un début d'analyse vibrationnelle et rotationnelle, ils semblent ainsi avoir dissipé le doute planant sur la nature et les niveaux électroniques de l'émetteur responsable des bandes α ; l'émission serait due à une transition du type C — le moment de transition serait perpendiculaire au plan de la molécule — impliquant une variation importante de l'angle de valence; plus précisément, elle correspondrait au passage entre un état fondamental ${}^2\text{B}_1$ de NH_2 , conforme aux prévisions de

MULLIKEN (l'angle $\text{N} \angle \text{H}$ y serait très faible) et un état électronique excité ${}^2\Pi$ correspondant à une énergie électronique voisine de $9\,600\text{ cm}^{-1}$ et dans lequel la molécule NH_2 serait linéaire.

Les recherches de P. PROISY ont surtout porté sur l'étude comparative, en émission, des spectres d'ammoniac obtenus en laboratoire à partir de différentes énergies d'excitation, avec les spectres des comètes. Si cet auteur ne discute pas particulièrement l'identification des bandes α avec le radical NH_2 établie par les auteurs précédents, il semble par contre préconiser l'existence dans ce groupe de bandes, de deux systèmes I et II correspondant à des énergies très voisines et dont l'émission serait sous la dépendance étroite des conditions d'excitation. En se basant, d'après les observations faites, sur le schéma des premiers niveaux d'énergie prévus par MULLIKEN pour une molécule NH_2 supposée non linéaire — ce qui d'après HERZBERG et RAMSAY ne serait pas le cas pour l'état électronique supérieur de la transition correspondant à ces bandes α — il en résulterait (cf. remarque enfin de chapitre) que le niveau ${}^2\text{A}_1$ se trouverait à égale distance entre les deux niveaux ${}^2\text{B}_1$ et ${}^2\text{B}_2$ (cas 1, schéma 9); ceci correspondrait alors, à une grande valeur de l'angle de valence $\text{N} \angle \text{H}$ dans les deux états électroniques et permettrait d'attribuer le système I à la transition ${}^2\text{A}_1 \rightarrow {}^2\text{B}_1$, le système II à la transition ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{A}_1$.

Quant aux travaux de S. LEACH et G. PANNETIER (117) puis de nous-mêmes (16, 17, 118) qui sont de même nature et se complètent mutuellement, ils ont également été effectués en émission, en comparant au spectre de combustion oxygénée de l'ammoniac les spectres (S) suivants :

Excitation de l'ammoniac dans un tube à décharge.
Décomposition explosive de l'acide azothydrique
(cf. réf. 117).

puis

Décomposition explosive de l'hydrazine anhydre
Flamme de décomposition stationnaire de l'hydrazine
partiellement hydratée. (Planche 3).

Flamme atomique $\text{N}_3\text{H}/\text{H}$
 $\text{N}_2\text{H}_4/\text{H}$
 $\text{N}_2\text{H}_4/\text{O}$.

Tous ces spectres ne mettent généralement en jeu que des molécules constituées uniquement d'azote et d'hydrogène et susceptibles de conduire, en se décomposant, à la formation du radical NH_2 . Ils contiennent tous d'autre part dans le domaine spectral correspondant aux bandes α de la combustion oxygénée de l'ammoniac, un système complexe de bandes diffuses et l'on peut effectuer à leur sujet deux observations importantes sur lesquelles reposent les conclusions qu'il est possible de déduire de cette étude comparative.

a) ils se distinguent entre eux par des valeurs excessivement variées du rapport $I_{\text{NH}_2}/I_{\text{NH}}$ qui est ainsi très important dans le cas de la décomposition explosive ou stationnaire de l'hydrazine, beaucoup plus proche de l'unité dans l'émission des flammes atomiques et de la combustion de l'ammoniac, très faible enfin dans le spectre de décomposition explosive de l'acide azothydrique;

b) malgré la dispersion relativement faible sous laquelle ils sont observés, les groupes de bandes diffuses qui les caractérisent entre $4\,200$ et $6\,500\text{ Å}$ se ressemblent beaucoup : les mêmes raies que dans les bandes α de l'ammoniac y apparaissent et la répartition des intensités entre ces raies — beaucoup plus nombreuses en émission qu'en absorption — demeure sensiblement identique à elle-même, compte tenu de la non équivalence éventuelle des temps de pose et peut être aussi des écarts variables à l'équilibre thermique, dans les différents phénomènes considérés.

Ces données expérimentales permettent d'exclure la participation du radical NH à l'émission des bandes α de l'ammoniac. S'il en était ainsi en effet, en raison des valeurs extrêmement variées prises par le rapport $I_{\text{NH}_2}/I_{\text{NH}}$ dans les spectres (S) précédents, on devrait observer des modifications importantes dans la répartition des intensités voire même la disparition de certaines raies ou groupe de raies; nous savons qu'il n'en est rien.

Sur les mêmes bases, il est également possible d'éliminer l'hypothèse selon laquelle l'émission de la bande α pourrait résulter de plusieurs autres molécules émettrices; il serait en effet peu probable que chacune de ces molécules, participe dans le même rapport à la cinétique des réactions de combustion, de décomposition et de flammes atomiques de l'ammoniac, l'acide azothydrique et l'hydrazine et que des variations relatives très nettes d'intensité ne se manifestent pas.

L'émetteur des bandes α de l'ammoniac est donc bien un seul et même émetteur non diatomique qui ne doit renfermer que de l'azote et de l'hydrogène. Puisque ce ne peut être ni NH , ni l'une des molécules NH_3 , N_3H ou N_2H_4 dont les spectres d'absorption sont par ailleurs connus et ne peuvent être confondus avec celui des bandes α (169) la probabilité pour que ce soit NH_2 s'en trouve d'autant renforcée.

Les quelques molécules, dont la participation pourrait encore être envisagée (N_2H , N_2H_2 , N_2H_3) s'éliminent d'elles-mêmes d'après G. HERZBERG et D. A. RAMSAY pour deux raisons : 1) avec leurs deux azotes, elles possèdent un moment d'inertie important et par conséquent doivent normalement conduire à une structure fine très serrée ce qui n'est pas le cas pour les bandes α 2) ces molécules ont vraisemblablement des propriétés géométriques très proches de celles du rotateur symétrique (119) alors que la structure des bandes α correspond à la structure typique d'un rotateur très nettement asymétrique.

Dans l'hypothèse, peu probable si l'on en juge par les premiers essais d'analyse qui viennent d'être signalés, où la molécule NH_2 ne serait linéaire dans aucun des deux états électroniques participant à la transition responsable de l'émission des bandes α (cf. remarque à la fin de ce chapitre), notons que contrairement aux conclusions de P. PROISY, la comparaison expérimentale des spectres (S) précédents, conduit à attribuer la bande α (dans le domaine spectral ou nous l'avons étudiée tout au moins) à la seule transition ${}^2\text{A}_1 \rightarrow {}^2\text{B}_1$ entre deux des états prévus par MULLIKEN, transition qui correspondrait à un angle de valence $\text{N} \angle \text{H}$ relativement faible (cas 2 et 3, schéma 9).

La disposition des trois niveaux électroniques correspondant au cas 1 et que P. PROISY avait pu envisager dans ses déductions expérimentales, ne saurait être retenue ici; la population relative des deux niveaux excités ${}^2\text{A}_1$ et ${}^2\text{B}_2$, demeurant vraisemblablement sous la dépendance étroite des conditions expérimentales on devrait observer en effet suivant les spectres une répartition variable des intensités au sein de la bande α .

Remarque. — Les premiers niveaux d'énergie de NH_2 prévus par MULLIKEN (120, 108, 117), sur la base de la configuration électronique de cette molécule supposée non linéaire, seraient les états doublets ${}^2\text{B}_1$, ${}^2\text{A}_1$, ${}^2\text{B}_2$ (schéma 9). Seules, les transitions ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{A}_1$ et ${}^2\text{A}_1 \rightarrow {}^2\text{B}_1$ sont autorisées par les règles de sélection.

Suivant l'importance de l'angle de valence $N < \frac{H}{H}$ deux cas extrêmes peuvent être envisagés.

Cas 1. — Si l'angle de valence est grand, le niveau 2A_1

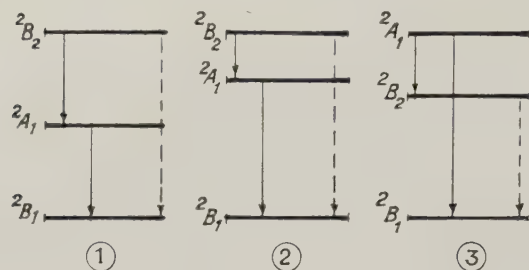


Schéma 9.

se situe sensiblement au milieu des deux états 2B_1 et 2B_2 ; les deux transitions permises sont du même ordre de grandeur énergétique et peuvent aussi bien l'une que l'autre, participer aux émissions de NH_2 .

Cas 2 et 3. — Si l'angle de valence devient petit, les niveaux 2A_1 et 2B_2 se rapprochent étroitement l'un de l'autre s'inversant même éventuellement. Les deux transitions possibles correspondent alors à des grandeurs énergétiques et par suite à des domaines spectraux très différents. La transition entre les deux états excités 2A_1 et 2B_2 de très faible énergie, se localiserait dans l'infrarouge voire même dans la région des hyperfréquences.

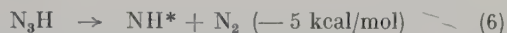
D. — MÉCANISMES RÉACTIONNELS.

Acide azothydrique.

1. *Décomposition explosive.* — Nous savons que le schéma global de cette décomposition correspond à une dissociation complète de la molécule en azote et hydrogène, sans formation d'ammoniac suivant



Processus primaire. — L'enregistrement spectroscopique de la chimiluminescence accompagnant la décomposition explosive de l'acide azothydrique, ne laisse aucun doute sur l'importance que l'on doit attribuer à la participation du radical NH au mécanisme interne de cette réaction complexe dont la première étape s'effectuerait ainsi suivant



Si l'on en juge par l'effet thermique qui le caractérise (121), thermodynamiquement ce stade primaire de la réaction serait également le plus probable; la seconde possibilité, qui consisterait à admettre la rupture de la liaison $N-H$ de la molécule conformément au schéma



correspondant à un effet endothermique voisin de 100 kcal/mol (121), ne serait en effet pas compatible avec la valeur très inférieure à 96 kcal/mol que l'on attribue généralement à l'énergie d'activation de la décomposition spontanée de la molécule N_3H .

Le processus primaire (6) a d'autre part permis d'interpréter les résultats des recherches de BECKMAN et ses collaborateurs (122, 123) sur la décomposition photochimique et photosensibilisée de N_3H , de SCHUMACHER (124) et

Peter GRAY (125) sur la décomposition thermique lente ou explosive de ce même composé ou de ses azotures et d'une manière plus générale semble pouvoir être considéré comme le premier chaînon de la décomposition de l'acide azothydrique gazeux, sans spécification des conditions expérimentales.

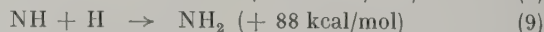
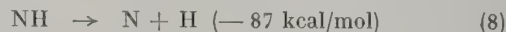
On a beaucoup cherché, au cours de ces dernières années, à mettre en évidence la formation importante du radical NH au sein des réactions de décomposition de l'acide azothydrique en soumettant à une trempe brutale, aussi voisine que possible du zéro absolu, les produits gazeux de la réaction à leur sortie de la zone réactionnelle; on espérait ainsi pouvoir isoler ce radical sous sa forme solide l'y caractériser par spectroscopie d'absorption et en étudier éventuellement dans cet état les propriétés physiques et chimiques (126 à 129). En opérant sur un courant d'acide azothydrique gazeux, décomposé thermiquement ou par décharge électrique, les expérimentateurs ont généralement obtenu à 77 °K une substance solide bleue se transformant irréversiblement à 148 °K en une masse blanche (azoture d'ammonium) et dont la caractérisation spectroscopique, encore très hypothétique, conduirait à N_2H_2 et $(NH)_x$ plutôt qu'à NH . Nous avons personnellement, effectué quelques tentatives en vue de retenir par congélation certaines espèces instables participant intermédiairement à la réaction de flamme atomique N_3H/H ; malheureusement, des modifications profondes et onéreuses de notre technique expérimentale se sont immédiatement avérées nécessaires et nous ont contraints à abandonner momentanément ce problème.

Autres processus. — Après sa formation au cours de l'acte primaire (6), le radical NH réagit vraisemblablement à son tour pour donner naissance à un ensemble complexe de réactions thermiques ou en chaînes, vis-à-vis duquel nous ne pouvons émettre que des hypothèses très vagues.

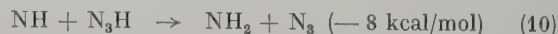
Les seuls renseignements cinétiques que nous puissions déduire de notre étude spectroscopique, concernent la participation du radical NH_2 . L'émission du groupe des bandes α qui caractérise ce radical à partir de 4 200 Å est toujours excessivement faible dans nos spectres de décomposition explosive; elle n'en est cependant pas moins présente et ne permet pas de douter de l'intervention de NH_2 à un stade quelconque de la réaction.

Pour interpréter cette intervention on pourrait alors:

a) soit admettre un double comportement du radical NH qui se dissocierait lui-même en ses constituants et se recombinerait ensuite à l'hydrogène ainsi libéré suivant



b) soit envisager la réaction de ce radical NH avec une deuxième molécule d'acide azothydrique suivant le schéma



qui implique une rupture de la liaison $N-H$ de N_3H .

Ces mécanismes *a* et *b* sont thermodynamiquement assez improbables mais la cinétique de décomposition de l'acide apparaît peu simple et il est possible que d'autres réactions plus exothermiques favorisent leur intervention. Un processus en chaîne, initié par la réaction (10) pourrait également être envisagé (125).

Remarque. — Au cours de nos nombreux enregistrements du spectre de décomposition explosive de l'acide azothydrique, nous avons été bien souvent amenés à observer des diminutions très sensibles dans l'intensité d'émission des bandes du radical NH_2 , vis-à-vis de celles des bandes de NH . Il semble même que ce phénomène puisse être dû aux fluctuations des facteurs expérimentaux (cf. considérations sur notre technique d'enregistrement automatique, 1^{re} partie) dont dépend l'évacuation de la chambre à explo-

sions entre deux décompositions. La présence éventuelle de pressions résiduelles, même faibles, de gaz de décomposition pourrait ainsi être rendue plus ou moins responsable de la faible émission des bandes α et en conséquence, la décomposition explosive de l'acide azothydrique rigoureusement pur ne pas nécessiter la formation intermédiaire du radical NH_2 (on doit cependant signaler ici, que l'absence des bandes de NH_2 dans le spectre d'émission de la décomposition de l'acide azothydrique ne signifie pas obligatoirement que ce radical ne participe pas au mécanisme réactionnel correspondant).

Pour se faire une idée du processus réactionnel on pourrait alors, avec le processus primaire (6), imaginer l'existence prépondérante de réactions exothermiques telles que



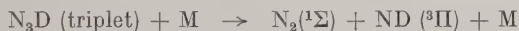
et cela réduirait évidemment beaucoup le champ des hypothèses.

2. *Flamme atomique $\text{N}_3\text{H}/\text{H}$.* — Les observations spectroscopiques de la flamme $\text{N}_3\text{H}/\text{H}$ mettent indiscutablement en évidence la participation des radicaux NH et NH_2 .

L'utilisation du deutérium comme traceur a entraîné, lors de la description des spectres (2^e partie, chap. IV), deux remarques importantes concernant l'intensité relative des bandes de NH et ND . Nous les avons résumées sous la forme des deux schémas réactionnels (I) et (II).

Il est possible d'interpréter ces deux observations expérimentales, en admettant que le processus principal de la réaction de flamme atomique $\text{N}_3\text{H}/\text{H}$ consiste tout d'abord en une simple décomposition thermique de la molécule N_3H suivant le mécanisme (6) précédent, le plus probable spectroscopiquement et thermodynamiquement, à condition toutefois que l'état fondamental de la molécule N_3H soit un état triplet.

En effet, conformément à la règle de conservation du spin et en accord avec (I) et (II a), nous aurions alors comme premier stade de la réaction :



En accord avec (II b), $\text{ND} (^4\Pi)$ ne peut être formé à partir de ce mécanisme puisque le spin ne serait pas conservé ; par contre, quelques réactions secondaires faisant intervenir l'hydrogène atomique telles que N_2H (dans un état doublet) + $\text{H} \rightarrow \text{NH} + \text{NH}$ par exemple, peuvent conduire à la formation de $\text{NH} (^4\Pi)$.

Étant donnée l'extrême instabilité de la molécule N_3D , il est vraisemblable que sous l'effet thermique considérable (~ 100 kcal/mol) engendré par le recombinaison des atomes d'hydrogène dans la zone de réaction, cette molécule subisse effectivement dans le processus de flamme atomique une dissociation thermique directe en $\text{ND} + \text{N}_2$ plutôt que de passer par une succession de réactions telles que



Par contre nous ne possédons actuellement aucune donnée expérimentale qui puisse nous permettre de confirmer que l'état fondamental de la molécule N_3H est un état triplet.

Ainsi, l'intervention effective de l'hydrogène atomique dans la réaction $\text{N}_3\text{H}/\text{H}$ prendrait seulement naissance au cours de réactions, vraisemblablement très diverses, ultérieures à la formation de $\text{NH} (^3\Pi)$ et dont résulterait notamment la formation importante du radical NH_2 . Ceci semblerait permettre d'expliquer l'émission très faible de ce radical observée au cours des réactions de décomposition explosive où le processus primaire apparaît identique mais dans lesquelles la concentration en hydrogène atomique est vraisemblablement beaucoup plus faible puisqu'il faut alors admettre l'intervention de la réaction endothermique (8).

Hydrazine.

1) Il est assez curieux de constater que dans le domaine de pression où nous avons effectué nos expériences sur l'hydrazine et les inhibiteurs simples (argon, azote, hydrogène) les courbes représentant les variations du seuil de pression d'autodécomposition en fonction de la pression partielle du gaz étranger ajouté sont pratiquement des droites dont les pentes se classent dans le même ordre que les chaleurs spécifiques des gaz utilisés. A la plus forte chaleur spécifique, c'est-à-dire à l'hydrogène, correspond l'effet inhibiteur le plus marqué.

Il semble en résulter que la dissociation brutale de l'hydrazine soit un phénomène principalement thermique qui ne se propage que parce que chaque couche dissociée dégage assez de chaleur pour porter la couche voisine à une température assez élevée pour la dissocier à son tour.

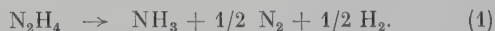
Dans ce cas en effet, si la molécule d'hydrazine n'est plus stable à partir d'une certaine température, le pourcentage en hydrazine d'un mélange avec un gaz inerte doit, pour amener notre mélange à la température d'autodécomposition, être d'autant plus riche que la chaleur spécifique résultante du mélange est elle-même plus élevée. Il semblerait donc bien que le mécanisme d'inhibition par les trois inhibiteurs simples considérés se rattache à une explication qualitative basée sur les raisonnements précédents c'est-à-dire à un mécanisme plus particulièrement thermique du phénomène d'inhibition.

2) A l'appui de ce résultat et des premières conclusions expérimentales que nous avons pu déduire de l'observation du tableau VII sur l'analyse des produits de la décomposition explosive de l'hydrazine (2^e partie), il est normal d'admettre que le cracking de l'ammoniac joue un rôle important dans ce phénomène de décomposition en vase clos. Au cours de ses travaux sur le comportement envers l'étincelle des mélanges d'hydrazine avec NO , N_2 , NH_3 , BAMFORD avait déjà émis cette hypothèse. D'ailleurs si l'on se rapporte au mécanisme V du tableau VII qui correspond à la décomposition la plus complète de la molécule N_2H_4 sous l'influence de notre étincelle électrique haute fréquence, son caractère exothermique (30,98 kcal/mol) est suffisant pour permettre l'élévation adiabatique des produits de la décomposition à des températures très élevées. Dans ces conditions, il est bien possible que des réactions secondaires soient déclenchées et que des radicaux NH et NH_2 puis finalement N_2 et H_2 soient formés par décomposition thermique de l'ammoniac.

3) D'une manière générale, les recherches spectroscopiques effectuées sur l'hydrazine ne laissent pas de doute sur l'importance de la participation du radical NH_2 au phénomène de décomposition chimiluminescente de ce composé ; l'émission des bandes α constitue en effet la caractéristique essentielle de tous les spectres obtenus. La participation certaine du radical NH présente une importance qu'il est par contre beaucoup plus difficile de préciser.

Quelles conclusions peut-on déduire de l'ensemble de ces trois groupes d'observation ?

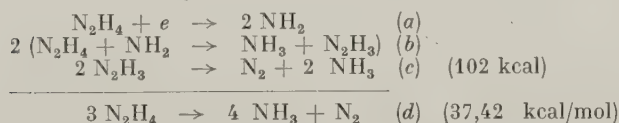
Si l'on examine plus en détails le mécanisme du phénomène de décomposition chimiluminescente en vase clos, il apparaît que dans la phase initiale de la réaction, où la pression demeure encore sensiblement constante, le phénomène opère vraisemblablement suivant le schéma global (1) que nous avons admis pour la décomposition stationnaire à la pression atmosphérique et qui peut être préconisé dans un domaine de pression très étendu (19, 20) c'est-à-dire suivant



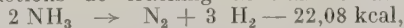
Dans les phases plus avancées par contre, l'hydrazine au moment de sa décomposition se trouve fortement comprimée par les gaz chauds de décomposition déjà produits, qu'elle repousse alors à son tour ; en plus de l'effet thermique déjà très marqué de la réaction (1),

il se produit ainsi des oscillations de pression considérables responsables de températures vraisemblablement beaucoup plus élevées que dans le phénomène à pression constante. On peut donc admettre que c'est surtout dans les phases finales du phénomène de décomposition en vase clos, qu'interviennent les réactions de cracking de l'ammoniac dont nous venons de préconiser l'existence et qui semblent pouvoir justifier à elles seules les modifications du schéma global de décomposition chimiluminescente de l'hydrazine lorsqu'on passe de la décomposition à pression constante à la décomposition en enceinte close.

Si l'on remarque en outre *a)* que pour la température à laquelle sont soumis les gaz dans la flamme de décomposition à pression constante égale à une atmosphère par exemple (2), des réactions de décomposition thermique de l'ammoniac sont déjà susceptibles de pouvoir intervenir; *b)* que dans la décomposition thermique lente et non lumineuse, où le cracking de NH_3 est vraisemblablement négligeable, on observe le plus souvent une décomposition de la molécule N_2H_4 en ammoniac et azote uniquement, on peut alors proposer pour processus fondamental de décomposition de l'hydrazine le schéma suivant



Les réactions de cracking de l'ammoniac



plus ou moins importantes suivant la température atteinte au cours du phénomène envisagé, permettant ensuite d'interpréter les différents schémas de décomposition observés expérimentalement.

En raison de la nature thermique du phénomène et des résultats spectroscopiques, le processus (a), d'ailleurs préconisé par un grand nombre d'auteurs, est le plus probable; il ne nécessiterait que 60 kcal/mol (130), correspondant à l'énergie de dissociation de la liaison N — N la plus faible de la molécule. La réaction (b) a été préconisée par BAMFORD, quant à la réaction (c) prévue par KISTIAKOWSKY (131), son caractère très exothermique la rend, particulièrement propre à la propagation de la décomposition.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) G. PANNETIER et F. GUEDENEY, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1954, **238**, 898.
- (2) G. PANNETIER et R. de HARTOULARY, *J. Chim. phys.*, 1956, **71**.
- (3) G. PANNETIER et R. de HARTOULARY, *Bull. Soc. chim.*, 1956, **911**.
- (4) G. PANNETIER et J. GUENOT, *C.R.*, 1956, **242**, 2236-2239.
- (5) DENNIS et ISHAM, *J. amer. chem. Soc.*, 1907, **29**, 18.
- (6) P. GUNTHER, R. MEYER et F. MÜLLER-SJÖKÖLD, *Z. phys. Chem.*, 1935, **A 175**, 154.
- (7) P. J. KIRBY et J. A. MARSCH, *Proc. Roy. Soc.*, 1913, **88** A, 90.
- (8) G. PANNETIER et H. GUENEBAUT, *Bull. Soc. chim.*, 1955, **636**.
- (9) R. MEYER et H. J. SCHUMACHER, *Z. phys. Chem.*, 1934, **A 170** 33.
- (10) F. E. SCOTT, J. J. BURNS et R. LEWIS, Rapport 4460, *Bur. of Mines*, 1949.
- (11) RIMINI, *Gazz. Chim. Ital.*, 1899, **29**, 263; *Atti. Acad. Lincei Roma*, (5), **15**, 11, 320.
- (12) M. J. BARLOT et S. MARSAULE, XXVIII^e Congrès de Chimie Industrielle, Madrid, 1955.
- (13) C. H. BAMFORD, *Trans. Faraday. Soc.*, 1939, **35**, 1239-1241.
- (14) L. DOLLÉ, Thèse Paris, 1953.
- (15) G. PANNETIER, H. GUENEBAUT, R. de HARTOULARY, *Rev. Inst. Fran. Pet.*, 1958, **XIII**, **4**, 457-465.

- (16) G. PANNETIER, M. BARRÈRE et F. GUEDENEY, *C.R.*, 1954, **239**, 37-39.
- (17) G. PANNETIER et H. GUENEBAUT, *C.R.*, 1956, **243**, 1205-1207.
- (18) R. C. MURRAY et A. R. HALL, *Trans. Faraday. Soc.*, 1951, **47**, 743.
- (19) A. R. HALL et H. G. WOLFHARD, *Trans. Faraday. Soc.*, 1956, **52**, 1520.
- (20) G. K. ADAMS, G. W. STOCKS, *Fourth Symposium International on Combustion*, p. 239, Baltimore, The Williams and Wilkins C.O., 1953.
- (21) PETER GRAY et J. C. KAY, *Research Correspondence*, 1955 **8** A.
- (22) R. E. FERGUSON et H. P. BROÏDA, 5th *Sympos.*, 1954, **754**.
- (23) R. J. STRUTT (Lord RAYLEIGH), *Proc. Phys. Soc.*, 1911, **23**, 147.
- (24) K. F. BONHOEFFER, *Z. Elektrochem.*, 1936, **42**, 449.
- (25) P. HARTECK et U. KOPSH, *Z. phys. Chem.*, 1931, **B 12**, 327.
- (26) K. H. GEIB et W. M. VAIDYA, *Proc. Roy. Soc.*, 1944, **A 178**, 351.
- (27) J. K. DIXON, *J. amer. chem. Soc.*, 1932, **54**, 4262.
- (28) K. STEWART, *Trans. Far. Soc.*, 1945, **XLI**, **284**, 663.
- (29) A. G. GAYDON et H. G. WOLFHARD, *Proc. Roy. Soc.*, 1952, **A 213**, 366.
- (30) H. P. BROÏDA et A. G. GAYDON, *Proc. Roy. Soc.*, 1953, **A 218**, 60.
- (31) G. E. MOORE, K. E. SCHULER, S. SILVERMAN et R. HERMAN, *J. phys. Chem.*, 1956, **60**, 6, 813.
- (32) A. G. GAYDON, *The Spectroscopy of flames*, London, Champan and Hall LTD, 37, Essex Street, W.C., **2**, 1957.
- (33) V. WARTENBERG et SCHULTZE, *Z. phys. Chem.*, 1930, **B 6**, 261.
- (34) SMALLWOOD, *J. amer. chem. Soc.*, 1929, **51**, 1985.
- (35) E. L. TOLLEFSON et D. J. LE ROY, *J. chem. Phys.*, 1948, **16**, 1057.
- (36) J. R. DINGLE et D. J. LE ROY, *J. Chem. phys.*, 1950, **18**, 1632.
- (37) K. E. SCHULER et K. J. LAIDLOR, *J. chim. Phys.*, 1949, **47**, 1212.
- (38) G. PANNETIER et M. LECAMP, *Bull. Soc. chim.*, 1954, **222**, 1068.
- (39) A. O. BECKMANN et R. G. DICKINSON, *J. amer. chem. Soc.*, 1928, **50**, 1870.
- (40) RASHIG, *Ber.*, 1908, **41**, 4194.
- (41) OLIN INDUSTRIES INC. B.F., 1955, **1**, 104, 437.
- (42) G. PANNETIER et H. GUENEBAUT, *Bull. Soc. chim. France*, 1956, **700**.
- (43) G. PANNETIER et M. BULTINGAIRE-LABORDE, pli cacheté, n° 1301, enregistré le 28 février 1958, *Bull. Soc. chim.*, France.
- (44) U. S. Patent, n° 2, 698, 286.
- (45) E. A. B. BIRSE et H. W. MELVILLE, *J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 164.
- (46) A. G. GAYDON, *Spectroscopy and Combustion Theory* Champan and Hall, Ltd. London, 1948, p. 101.
- (47) K. GLEU, *Zeit. für Physik*, 1926, **38**, 176.
- (48) G. PANNETIER, *C.R.*, 1951, **232**, 817.
- (49) G. PANNETIER et A. G. GAYDON, *J. chim. Phys.*, 1951, **48**, n° 5-6.
- (50) G. PANNETIER, H. GUENEBAUT et A. G. GAYDON, *C.R.*, 1955, **240**, 958-960.
- (51) G. PANNETIER et H. GUENEBAUT, *C.R.*, 1957, **245**, 929-931.
- (52) G. PANNETIER, H. GUENEBAUT et A. G. GAYDON, *C.R.*, 1958, **246**, 88.
- (53) G. PANNETIER et H. GUENEBAUT, *Bull. Soc. chim.*, 1958, **1463**.
- (54) G. PANNETIER et H. GUENEBAUT, *J. chim. phys.*, 1959, **p. 129**.
- (55) G. W. FUNKE, *Zeitschrift für Physik*, 1935, **96**, 787; 1936, **101**, 104; *Dissertation Stockholm*, 1936.
- (56) CHAUVIN et LEACH, *C.R.*, 1950, **231**, 1482.
- (57) H. SCHÜLER, *Spectrochimica Acta*, 1950, **4**, 85.
- (58) S. LEACH, Thèse Paris, 1953.
- (59) R. A. DURIE, *Proc. Roy. Soc.*, 1952, **A 211**, 110.
- (60) CURTIUS et SCHULTZ, *J. Prak. Chem.*, 1890, (2), **42**, 512.
- (61) SCOTT, *J. chem. Soc.*, 1904, **85**, 913.
- (62) BACH, *Z. physik. chem.*, 1892, **9**, 258.
- (63) AUDRIETH et OGG, *The chemistry of hydrazine*, 1951, 42-53.
- (64) HOWARD et SMITH, *Organic Synthèses*, 1944, 24-53.
- (65) BUSHNELL, HUGHES et GILBERT, *J. amer. chem. Soc.*, 1937, **59**, 2142-2144.
- (66) PENNEMAN et AUDRIETH, *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71** 1644-1647.

- (67) WENNER et BECKMANN, *J. amer. chem. Soc.*, 1932, **54**, 2787-2797.
- (68) RASHIG, *Ber.*, 1910, **43**, 1927.
- (69) U. S. Patent, n° 2, 690, 378.
- (70) U. S. Patent, n° 2, 740, 692.
- (71) Brisith Patent, n° 695, 264.
- (72) British Patent, n° 737, 739.
- (73) North American Aviation, Inc. Report. Al., 1947, 312.
- (74) HALE et SHETTERLEY, *J. amer. chem. Soc.*, 1911, **33**, 1071-1076.
- (75) LOBBY de BRUYN, *Rec. Trav. chim.*, 1895, **14**, 82-84.
- (76) G. PANNETIER et R. de HARTOULARY, *Bull. Soc. chim.*, 1954, 941-943.
- (77) EBLER et KRAUSE, *Ber.*, 1910, **43**, 1690.
- (78) VALDEN et HILGERT, *Z. phys. Chem.*, 1933, **165** A, 241-271.
- (79) WELSH, *J. amer. chem. Soc.*, 1915, **37**, 497-508.
- (80) U. S. Patent, n° 2, 698, 286.
- (81) EDER, *Denkschrift der Wiener Akad.*, 1893, **60**, 1.
- (82) E. P. LEWIS, *Astroph. Jour.*, 1914, **40**, 154.
- (83) A. ROWLER et C. C. L. GREGORY, *Philo-Transac.*, 1919, **A 218**, 351.
- (84) E. HULTHEN et S. NAKAMURA, *Nature*, 1927, **119**, 235.
- (85) R. W. PEARSE, *Proc. Roy. Soc., of London*, 1934, **143** A, 112.
- (86) G. NAKAMURA et T. SHIDEI, *Jap. J. Phys.*, 1935, **10**, 5.
- (87) A. KRATZER, *Zeitschrift für Physik*, 1924, **26**, 40.
- (88) G. W. KING, *J. chem. Phys.*, 1938, 378.
- (89) J. R. STEHN, *J. chem. Phys.*, 1937, **5**, 186.
- (90) G. GLOKLER, *J. chem. Phys.*, 1948, **16**, 602.
- (91) A. G. GAYDON, *Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules*, London, Champan and Hall, LTD, 37, Essex Street, W.C., 1953, 2.
- (92) H. BEUTLER, *Z. Phys. Chem.*, 1934, **B 27**, 287.
- (93) « Selected values of Thermodynamic Properties », National Bureau of Standards, Washington D.C., 1949.
- (94) G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure I Spectra of Diatomic Molecules*, 2° édition, von Nostrand New-York.
- (95) R. S. MULLIKEN, *Rev. Mod. Phys.*, 1932, **4**, 1.
- (96) R. FLORENT et S. LEACH, *J. Phys. et Rad.*, 1952, **13**, n° 7 8, 9.
- (97) A. G. GAYDON, *Mémoires Soc. R. Sc. Liège*, quatrième série, XVIII.
- (98) R. F. SANFORD, *Publ. Astr. Soc. Pacif.*, 1942, **54**, 158.
- (99) C. G. JAMES et T. M. SUGDEN, *Nature Lond.*, 1955, **175**, 333.
- (100) A. G. GAYDON, *Proc. Roy. Soc.*, 1955, **A 231**, 437.
- (101) M. CHARTON et A. G. GAYDON, *Proc. Phys. Soc.*, 1956, **A 69**, 520.
- (102) A. LAGERQVIST et L. HULDT, *Naturwissenschaften*, 1955, **42**, 365.
- (103) R. W. B. PEARSE et A. G. GAYDON, *Identification of Molecular Spectra*, 1951.
- (104) R. F. BARROW et D. V. CRAWFORD, *Proc. Phys. Soc.*, 1945, **57**, 12.
- (105) L. BREWER et R. F. PORTER, *J. chem. Phys.*, 1954, **22**, 1867.
- (106) A. SCHUSTER, *Report. Brit. Assoc.*, 1872, p. 38.
- (107) W. B. RIMMER, *Proc. Roy. Soc. of London*, 1923, **A 103**, 696.
- (108) P. SWINGS, A. MC. KELLAR et R. MINKOWSKI, *Astroph. J.*, 1943, **98**, 142.
- (109) G. HERZBERG et D. A. RAMSAY, *Discuss. Far. Soc.*, 1953, **14**, 11.
- (110) D. A. RAMSAY, *The Jour. of Chem. Phys.*, 1956, **25**, 1, 188-189.
- (111) D. A. RAMSAY, *Mém. Soc. Roy. Sc. Liège*, IV° Série, tome XVIII.
- (112) P. PROISY, *C.R.*, 1957, **242**, p. 2920.
- (113) P. PROISY, *C.R.*, 1956, **243**, 1305.
- (114) P. PROISY, *Ann. Phys.* 12° série, 1953, **8**, 5, *Publ. Observ. Lyon*, 3, n° 20.
- (115) P. PROISY, *Ann. Phys.*, 13° série, tome I, Sept-Oct., 1956.
- (116) P. PROISY, *Mém. Soc. Roy. Sc. Liège*, IV° série, tome XVIII, 1957, p. 454.
- (117) S. LEACH et G. PANNETIER, *J. Phys. et Rad.*, 1954, **15** 413.
- (118) G. PANNETIER et H. GUENEBAUT, Communication prés. le 18-12-1956; Inaug. Sect. Dijon, Besançon de Soc. Chim. France.
- (119) G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure, II Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*.
- (120) R. S. MULLIKEN, *J. chem. Phys.*, 1933, **1**, 500.
- (121) Peter GRAY et T. C. WADDINGTON, *Proc. Roy. Soc.*, 1956, **A 235**, 106, 481.
- (122) BECKMANN et DICKINSON, *J. amer. chem. Soc.*, 1928, **50**, 1870; 1930, **52**, 124.
- (123) MYERS et BECKMANN, *J. amer. chem. Soc.*, 1935, **157**, 89.
- (124) R. MEYER et H. J. SCHUMACHER, *Z. phys. Chem.*, 1934, **A 170**, 33.
- (125) Peter GRAY et T. C. WADDINGTON, *Nature*, 1957, **179**, 576.
- (126) F. O. RICE et M. FREAMO, *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73**, 5529.
- (127) F. O. RICE et M. FREAMO, *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 548.
- (128) I. L. MADOR et M. C. WILLIAMS, *J. chem. phys. Soc.*, 1954, **22**, 1627.
- (129) D. A. DOWS, G. C. PIMENTEL et E. WHITTLE, *J. chem. Phys.*, 1955, **23**, 1606.
- (130) M. SZWARC, *Proc. Roy. Soc.*, 1949, **198**, 1053.
- (131) WIIG et KISTIAKOWSKY, *J. amer. chem. Soc.*, 1932, **54**, 1806.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE

PREMIÈRE PARTIE

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Modes de préparation de l'acide azothydrique et l'hydrazine.	9
Décomposition explosive chimiluminescente, en vase clos et sous l'influence de l'étincelle électrique de l'acide azothydrique et l'hydrazine.....	12
Flamme de décomposition stationnaire à pression constante (1 atmosphère) de l'hydrazine plus ou moins hydratée...	19
Flammes atomiques d'acide azothydrique et d'hydrazine...	22

2^e PARTIE

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

I. — Étude systématique des conditions de stabilité de l'acide azothydrique et l'hydrazine, en phase gazeuse, vis-à-vis de l'étincelle électrique.....	25
--	----

II. — Analyse des produits de décomposition de l'hydrazine..	31
III. — Flammes atomiques d'acide azothydrique et d'hydrazine (étude descriptive).....	33
IV. — Recherches spectroscopiques dans le visible et l'ultra-violet	36

3^e PARTIE

INTERPRÉTATION PRATIQUE ET THÉORIQUE DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

A. — Sur la préparation de l'hydrazine anhydre.....	42
B. — Contribution à l'étude spectroscopique des radicaux NH et ND.....	45
C. — Sur l'identification de certains émetteurs polyatomiques	56
D. — Mécanismes réactionnels.....	60

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

« *La résonance paramagnétique électronique, appliquée à l'étude des radicaux libres piégés* ».

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 23 Avril 1959.

Le Doyen de la Faculté des Sciences.

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris.

J. SARRAILH

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT, CHARTRES (E.-ET-L.) FRANCE (1959).
